Friedrich Czapek

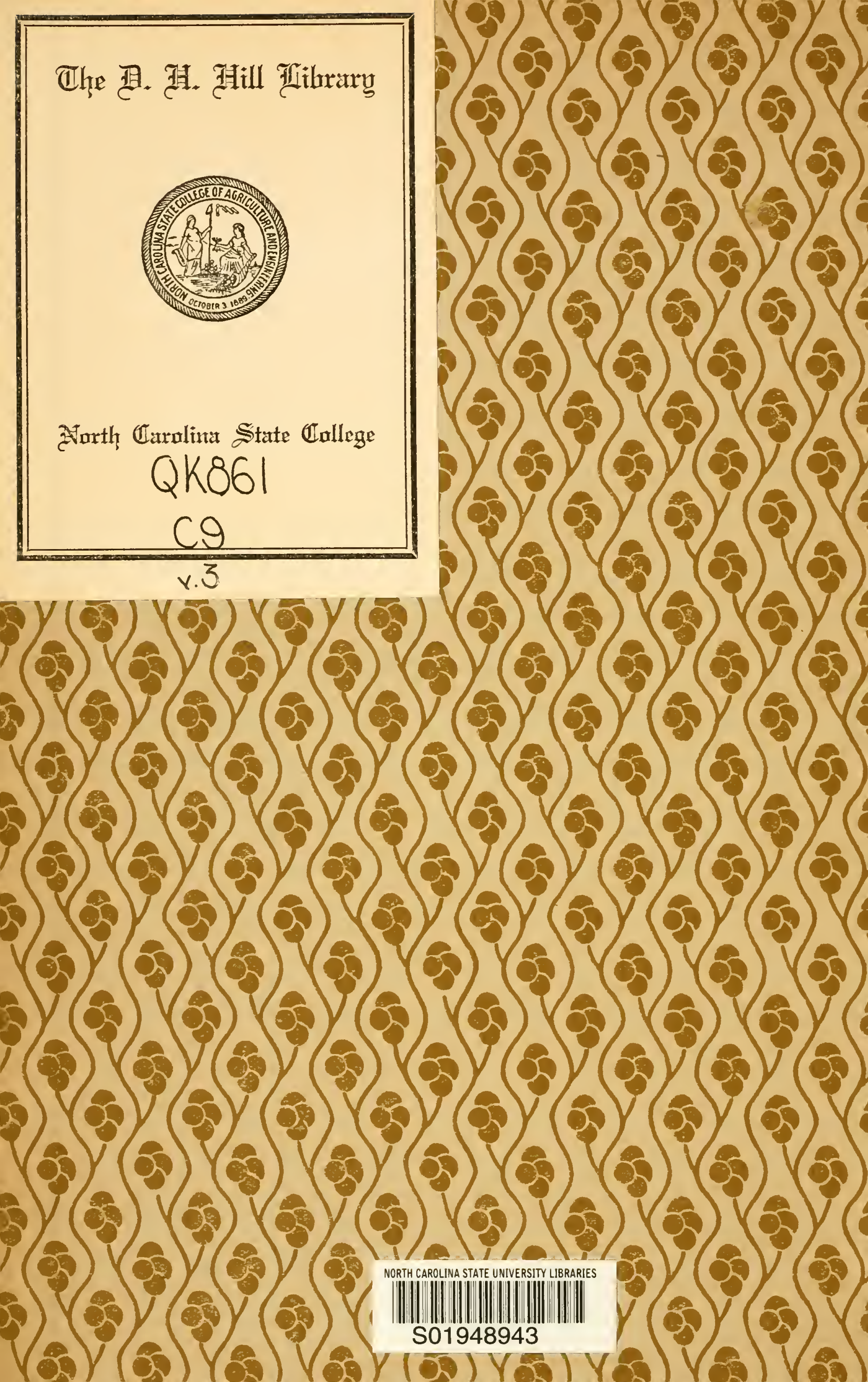
Biochemie der Pflanzen

Zweite Auflage

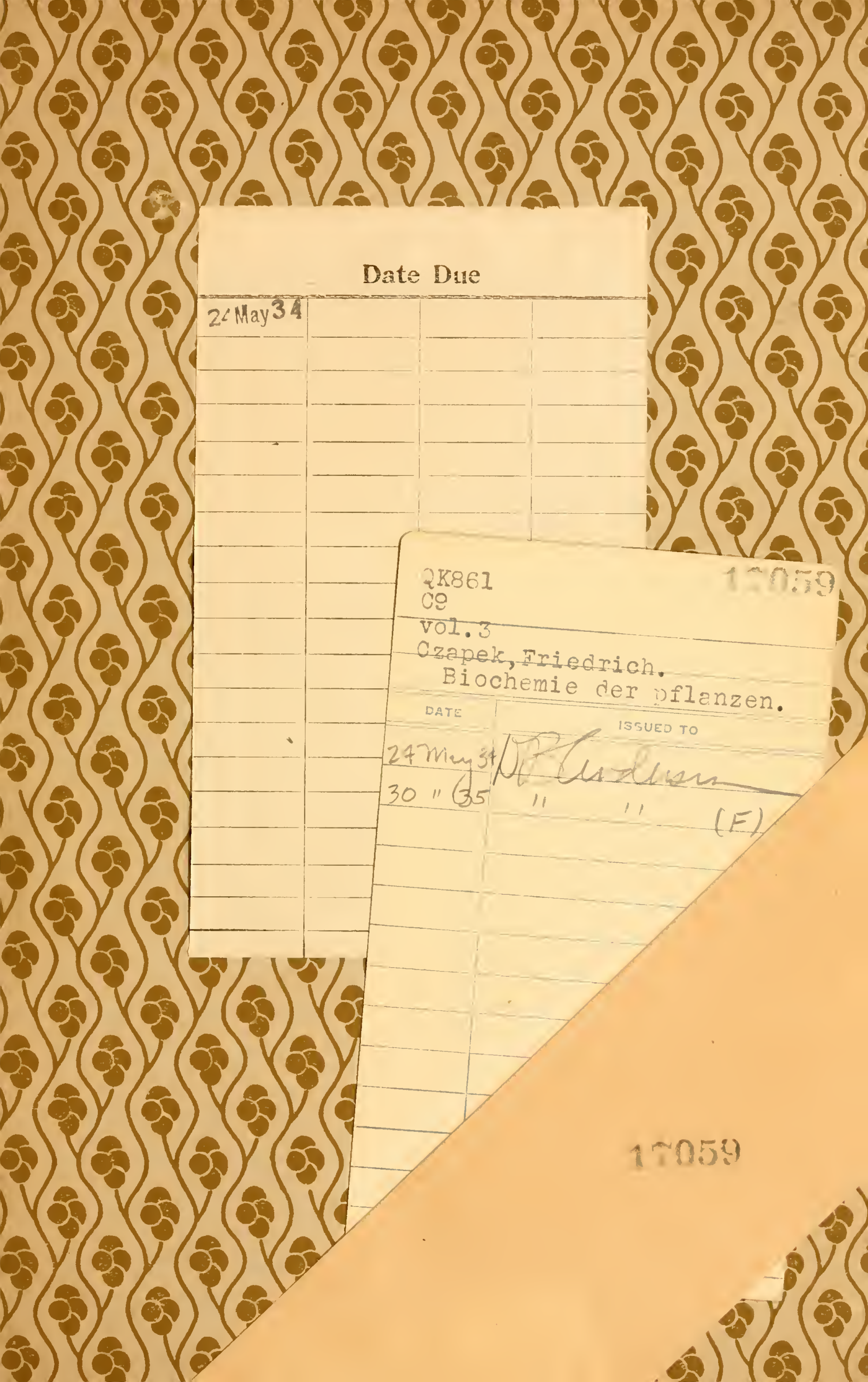
Dritter Band



Jena, Verlag von Gustav Fischer



The D. H. Hill Library
North Carolina State College
QK861
C9
v.3
NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY LIBRARIES
S01948943


Date Due
24 May 34
QK861
C9
vol.3
Czapek, Friedrich.
Biochemie der pflanzen.
DATE
ISSUED TO
24 May 34
30 " 35
(F)



BIOCHEMIE DER PFLANZEN

VON

DR. PHIL. ET MED. FRIEDRICH CZAPEK
O. Ö. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT LEIPZIG

ZWEITE, UMGEARBEITETE AUFLAGE

DRITTER BAND



JENA
VERLAG VON GUSTAV FISCHER
1921



Inhaltsverzeichnis.

Spezielle Biochemie.

(Der dissimilatorische Stoffwechsel.)

V. Teil: Die Atmungsvorgänge im Pflanzenorganismus.

Abschnitt 1: Die Sauerstoffatmung.

Achtundfünfzigstes Kapitel: Die Resorption von freiem Sauerstoff durch die Pflanzen.

Abschnitt 2: Die anaerobe Atmung.

Neunundfünfzigstes Kapitel: **Die Resorption von chemisch gebundenem Sauerstoff durch die Pflanzen.**

VI. Teil: Stickstoffhaltige Ausscheidungsprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels.

VII. Teil: **Die stickstofffreien cyclischen Kohlenstoffverbindungen im Stoffwechsel der Pflanzen.**

Abschnitt 1: **Die stickstofffreien Stoffwechsel-Endprodukte bei niederen Pflanzen.**

Achtundsechzigstes Kapitel: **Weniger bekannte omnicellulär verbreitete stickstofffreie Endprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels.**

Neunundsechzigstes Kapitel: **Die stickstoffreien Endprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels idioblastärer Entstehung.**



Spezielle Biochemie.

V. Teil: **Die Atmungsvorgänge im Pflanzenorganismus.**

Abschnitt 1: **Die Sauerstoffatmung.**

Achtundfünfzigstes Kapitel: **Die Resorption von freiem Sauerstoff durch die Pflanzen.**

§ 1.
Allgemeine Orientierung.

Die Erkenntnis, daß den Pflanzen ebensowohl als den Tieren die Eigenschaft zukommt, so lange sie leben, aus dem umgebenden Medium Sauerstoff aufzunehmen und Kohlensäure als Stoffwechselprodukt abzugeben, ist in erster Linie LAVOISIER und SAUSSURE zu danken: LAVOISIER, welcher die tierische Atmung schlechthin als Verbrennungsvorgang erklärte, SAUSSURE, welcher den völligen Parallelismus der Tier- und Pflanzenatmung aussprach. Seit dieser Zeit ist die Physiologie daran gewöhnt, den Prozeß der Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabgabe durch die Pflanzen als Atmung oder Respiration zu bezeichnen. Bei den Tieren ergab sich als ein fernerer Vergleichspunkt mit Verbrennungsprozessen an totem Material die weitverbreitete Erscheinung einer auffallenden Wärmeproduktion in der Atmung; doch wurden bald darauf korrespondierende, wenn auch nicht so häufige Vorkommnisse bei Pflanzen ebenfalls aufgefunden. Damit ergab sich die Erkenntnis des Zusammenhanges der Gewinnung von Energie zum Betriebe der Körperfunktionen mit der Atmung.

Eine durchgreifende Umwälzung in der Lehre von der Pflanzenatmung trat erst in den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts ein, nachdem man mit der Energiegewinnung aus Zucker und anderen Nahrungsstoffen ohne Hinzutreten des Luftsauerstoffes bei einer großen Reihe von niederen Pflanzen näher vertraut geworden war, und als durch PFEFFER die physiologischen Beziehungen zwischen Sauerstoffatmung und Alkoholgärung einer gründlichen Durchforschung unterzogen wurden. Im Tierreiche hatte sich keine Erscheinung ergeben, die man der seit der Mitte des 18. Jahrhunderts bekannten Alkoholgärung hinsichtlich der reichlichen Kohlensäurebildung und der Unabhängigkeit vom Luftsauerstoff hätte vergleichen können. Es darf daher nicht wunder-

nehmen, daß man so lange Zeit die Alkoholgärung gewissermaßen als einen abnormen Prozeß hatte hinstellen können, wie es noch durch Nägeli 1879 in dessen „Theorie der Gärung“ geschehen war. Die Kluft zwischen Gärung und Atmung ließ sich erst überbrücken, nachdem durch die Beobachtungen von Lechartier und Bellamy (1869) und Pasteur (1872) über Alkoholbildung in Früchten im sauerstofffreien Raume, sowie von Pflüger [1875 (1)] über die Kohlensäureausscheidung von Tieren ohne Darreichung von Sauerstoff die Erkennung weitverbreiteter Prozesse angebahnt worden war, die offenbar ebenso wie die Hefegärung in Energiegewinn ohne Zwischentreten des Luftsauerstoffes bestehen. Noch bevor die Identität der Alkoholbildung in höheren Pflanzen unter Abschluß des Luftsauerstoffes mit der Hefegärung völlig sichergestellt worden war, brachte 1878 eine gedankenreiche Arbeit von Pfeffer Gärung und Atmung in nahe physiologische Beziehung. Im Anschluß an die theoretischen Darlegungen Pflügers schlug Pfeffer vor, jene Prozesse, welche zur Kohlensäurebildung im sauerstofffreien Raume Anlaß geben, als „intramolekulare Atmung“ zusammenzufassen, weil hier die Energie auf Kosten spaltbarer Verbindungen unter Zertrümmerung der Molekel derselben beschafft werde. Die normale sowie die intramolekulare Atmung verfolgen aber dasselbe physiologische Ziel, durch molekulare Umsetzungen in der Zelle jene Betriebskraft zu liefern, deren die Pflanze zur Erfüllung der zu ihrer Erhaltung gestellten Anforderungen bedarf. Damit war der Atmungsbegriff wesentlich erweitert und auf eine wissenschaftlich bessere Basis gestellt. Es war nur ein weiterer logischer Schritt, auch die Milchsäuregärung, Buttersäuregärung und andere im Laufe der Zeit bekannt gewordene massenhafte Umsetzungen einer bestimmten Substanz, durch welche die Organismen kein Baumaterial, wohl aber freiwerdende Energie gewinnen, mit in den erweiterten Atmungsbegriff einzubeziehen.

So faßte Pfeffer auch in der zweiten Auflage seines Handbuches alle diese Prozesse, ungeachtet deren heute bereits fast verwirrenden chemischen Mannigfaltigkeit, als „Atmungsprozesse“ zusammen, was physiologisch sicher nur konsequent ist, jedoch der Bedenken nicht entbehrt. Man wird es wenigstens verstehen, wie Barnes (2) in der Folge von der Beibehaltung des Begriffes „Atmung“ überhaupt Abstand nehmen wollte und alle die genannten Vorgänge als „Energesis“ zusammenfaßte. Es ergeht uns eben bei der Atmung ebenso wie bei der Übertragung anderer von den höchststehenden Lebewesen gewonnener Begriffe auf die Gesamtheit der Organismen. Ein Merkmal nach dem anderen läßt uns im Stiche und unsere Begriffsbestimmungen werden unsicher. So paßt von den Kardinalmerkmalen der Atmung der höchstorganisierten Wesen: 1. daß es sich um Vorgänge an lebenden Zellen handelt, 2. daß diese vitalen Vorgänge im Dienste des Betriebsstoffwechsels stehen, 3. daß hierbei freier Sauerstoff aufgenommen und verbraucht wird, 4. aber Kohlensäure nach außen abgegeben wird, daß schließlich 5. Kohlenhydrate und Fette die hauptsächlichen Oxydationsmaterialien darstellen, wohl kein einziges durchgreifend auf alle in Betracht kommenden Fälle. Selbst die postmortal ablaufenden Oxydationen, sowie

---

1) Pflüger, Pflüg. Arch., *10*, 300 (1875). — 2) Ch. R. Barnes, Bot. Soc. Americ., *39*, 81 (1905). Naturwiss. Rdsch. (1905), p. 222. Vgl. auch F. Czapek, Ergebn. d. Physiol. (Asher-Spiro), *9*, 587 (1910).

diejenigen Vitalprozesse, welche Kohlensäure liefern, ohne direkt im Dienste der Betriebsenergiegewinnung zu stehen, lassen sich von der eigentlichen Atmung kaum scharf abtrennen. DETMER (1) hat vor längerer Zeit jene Oxydationen und Prozesse der Kohlensäureabspaltung, welche nicht im Dienste des Betriebsstoffwechsels stehen, als „Vinculationsatmung" in die Atmung einzubeziehen gesucht. Diesem Vorgehen kann man ebensowenig Beifall zollen wie den Bemühungen von REINKE und BRENSTEIN (2), auch alle postmortal fortdauernden Kohlensäureausscheidungsvorgänge unter den Atmungsbegriff zu subsummieren. Es ist entschieden rationeller, von Atmung nur dann zu sprechen, wenn man die der Selbststeuerung unterworfenen Vorgänge im Dienste der Energiegewinnung im lebenden Organismus im Auge hat. Gewiß mögen Bruchstücke dieser Vorgänge sich noch in den zertrümmerten Zellen nach dem Tode abspielen, wobei die neueren Beobachtungen von WARBURG (3) an Blutzellen von Interesse sind, welche gezeigt haben, wie mit fortschreitender Zerstörung der Struktur jene Prozesse sowohl quantitativ schwächer werden als auch in manchen Merkmalen abgeändert werden. BATELLI und STERN (4) unterscheiden in tierischen Geweben die Hauptatmung, welche postmortal an Stärke allmählich abnimmt, durch Trypsin, ferner durch Alkohol und andere Gifte stark schädlich beeinflußt wird und die accessorische Atmung, die ungeschwächt lange Zeit nach dem Tode, auch im wässerigen Gewebeauszuge fortdauert und von chemischen Beeinflussungen relativ wenig abhängig ist. Es ist mir aber zweifelhaft, inwiefern ein Recht besteht, alle Prozesse der accessorischen Atmung unter die Respiration zu stellen. Bedeutsam sind endlich die von PFEFFER (5) näher gewürdigten zahlreichen Energiequellen im Organismus, welche, wie die osmotische Energie, Quellungsenergie, von der Sauerstoffatmung größtenteils unabhängig sind und außerhalb des Rahmens der Atmungsvorgänge fallen müssen.

Aber auch die chemischen Merkmale der Atmung passen bei niederen Pflanzen vielfach nicht, nachdem wir in verschiedenen Prozessen entweder die Sauerstoffaufnahme völlig vermissen, obwohl viel Kohlensäure produziert wird, wie in der Alkoholgärung, oder wohl Sauerstoffaufnahme finden, ohne daß aber dabei Kohlensäureabgabe zu finden wäre, wie in der Gluconsäuregärung, Essiggärung u. a. Prozessen. Schließlich

---

1) W. DETMER, Vgl. Physiol. d. Keimungsprozesses (1880), p. 223; Jahrbüch. wiss. Bot., *12* (1880). System d. Pflanzenphysiol. (1882). Schenks Handb. d. Bot., *2*, 135. Über die „stoffliche Bedeutung" der Atmung vgl. auch O. WARBURG, Ergebn. d. Physiol., *14*, 259 (1914). — 2) J. REINKE, Ber. bot. Ges., *5*, 216 (1887). Einleit. in die theoret. Biol., 2. Aufl., p. 314 (1911). G. BRENSTEIN, Produkt. von CO_2 durch getötete Pflanzenteile. Dissert. Rostock 1887. Kritik: W. PFEFFER, Oxydationsvorgänge in lebenden Zellen (1889), p. 501, 481. Über Verbrennungserscheinungen bei toten Pflanzen ferner MAZÉ, Compt. rend. Soc. Biol., *78*, 30 (1915). — 3) O. WARBURG, Wirkung der Struktur auf chemische Vorgänge in Zellen, Jena 1913. Pflüg. Arch., *145*, 277; *149*, 295 (1912). Ztsch. physiol. Chem., *70*, 413 (1911). Ergebn. d. Physiol., *14*, 314 (1914). Der Unterschied in der Atmungsintensität zwischen befruchteten und unbefruchteten Seeigeleiern verschwindet nach WARBURG, Pflüg. Arch., *158*, 189 (1914) nach der Strukturzerstörung. Vgl. auch F. BATTELLI u. L. STERN, Biochem. Ztsch., *67*, 443 (1914). Für Pflanzen besonders W. ZALESKI u. A. REINHARD, Biochem. Ztsch., *35*, 228 (1911). — 4) F. BATTELLI u. L. STERN, Soc. Biol., *66*, 372 (1909); Biochem. Ztsch., *21*, 487 (1909); *34*, 263 (1911); *38*, 163 (1911); vgl. auch O. HANSSEN, Ebenda, *22*, 433 (1909); A. J. NABOKICH, Ber. bot. Ges., *26a*, 324 (1908); H. M. VERNON, Journ. of Physiol., *39*, 149 (1909), O. MEYERHOF, Pflüg. Arch., *149*, 250 (1912). R. USUI, Ebenda, *147*, 100 (1912). — 5) W. PFEFFER, Studien z. Energetik d. Pfl., Leipzig 1892.

gibt es in der Veratmung von Schwefelwasserstoff, Wasserstoff, Ammoniak, oder von Ferrosalzen durch Bacterien Prozesse, die sich so weit von der Atmung der höheren Organismen entfernen, daß sie trotz ihrer Natur als Betriebsenergie liefernde Oxydationsvorgänge nicht unbestritten als eigentliche Atmung anerkannt worden sind.

Wir wissen heute, daß der zu den Oxydationen im lebenden Organismus nötige Sauerstoff nicht unbedingt freier atmosphärischer Sauerstoff sein muß, sondern daß in der Zelle vielfach inorganischen oder organischen Verbindungen Sauerstoff entrissen wird, der sich hierauf mit anderen oxydablen Stoffen vereinigt, ähnlich wie wir im Laboratorium mit Ag_2O, $KMnO_4$ und anderen Substanzen an Stelle von freiem Sauerstoff operieren. Infolgedessen haben wir Oxydationen durch Luftsauerstoff und Oxydationen durch gebundenen Sauerstoff zu unterscheiden, oder sprechen von Luftatmung und Reduktionsatmung.

Bei den Oxydationen im lebenden Organismus ist es sehr auffällig, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur sehr ergiebig an solchen Substanzen verlaufen, welche außerhalb des Organismus bei derselben Temperatur durch Sauerstoff entweder überhaupt nicht, oder erst in sehr langen Zeiträumen, meßbar verändert werden. Es ist daher anzunehmen, daß der Organismus über Mittel verfügt, welche die Oxydationen in gleicher Weise beschleunigen, wie z. B. hohe Temperaturen; Mittel, welche äußerlich analog wirken, wie etwa Platinmohr, mit dem Leuchtgas bei gewöhnlicher Temperatur zu Oxydation und Entflammung gebracht werden kann. Solche katalytische Agentien sind in größerer Zahl aus Pflanzen gewonnen worden. Es handelt sich um Enzyme, die man unter dem Namen der Oxydasen zusammenfaßt. Wenn man früher von „Sauerstoffüberträgern" gesprochen hat, so war im wesentlichen derselben Erkenntnis Ausdruck gegeben worden. Die physikalisch-chemischen Vorgänge bei den physiologischen Oxydationen sind jedoch erst wenig aufgehellt worden. Wir werden hören, daß die sauerstoffbindenden Enzyme nicht die einzigen bei der Atmung tätigen Katalysatoren sind, da gewöhnlich, wie es scheint, die Kohlensäureabspaltung in anderen Reaktionen vor sich geht, wie die Sauerstoffaufnahme. Solche kohlensäureabspaltenden Enzyme sind in der Zymase der Alkoholgärung, in der auf Brenztraubensäure und andere Ketosäuren wirksamen Carboxylase und in anderen tierischen und pflanzlichen Fermenten näher bekannt geworden (1).

Oxydable Materialien sind in Organismen in äußerst verschiedener Beschaffenheit geboten. Manche, wie die Oxalsäure und andere organische Säuren sind äußerst leicht in die Endprodukte CO_2 und H_2O unter Sauerstoffbindung überzuführen, doch ist ihre biologische Bedeutung als Atmungsmaterial schon wegen der geringen Verbrennungswärme keine große. Außerordentlich günstig wirken Hexosen, welche wenig Sauerstoff zur völligen Oxydation brauchen, sehr leicht durch Sauerstoffaufnahme in ihre Endprodukte übergeführt werden, und eine sehr hohe Verbrennungswärme entwickeln. Fette sind ein Material von bedeutendem Energieinhalt, welches jedoch zu seiner Oxydation einer reichlichen Sauerstoffzufuhr bedarf. Auch stickstoffhaltige Substanzen werden unter Sauerstoffbindung und Kohlensäureabgabe im Organismus verbrannt, wie das Beispiel von Tyrosin und Phenylalanin gezeigt hat.

---

1) Hinweis auf kapillarelektrische Oxydationen: NATHANSOHN, Kolloidchem. Beihefte, *11*, 261 (1919).

Nach Emery und Benedict (1) ist die Verbrennungswärme bei konstantem Druck in kleinen Calorien bei:

	Calorien		Calorien		Calorien
Dextrose . . .	3739	Kreatin	4240	Aceton	4729
Lävulose . . .	3729	Kreatinin	4988	Äthylalkohol . .	7104
Lactose	3737	Cystin	4137	β-Oxybuttersäure	4693
Maltose	3776	Glutaminsäure .	3662	Milchsäure . . .	3615
Glykogen . . .	4227	Glykokoll	3110	Glycerin	4323
Alanin	4401	Hippursäure . .	5660	Palmitinsäure .	9318
Allantoin . . .	2584	Tyrosin	5915	Stearinsäure . .	9499
Asparagin . . .	3065	Harnstoff	2528	Ölsäure	9423
Asparaginsäure .	2882	Harnsäure . . .	2737		

Für Blutzellen wurde ermittelt, daß pro 1 mg Sauerstoff 3,2—3,3 Grammcalorien entwickelt werden (2). Bezüglich eines für Atmungsversuche an Pflanzen geeigneten Respirationscalorimeters sind die Angaben von Langworthy und Millner (3) einzusehen.

Wie sich im weiteren die Ausnutzung der gewonnenen Energie vollzieht, ist bislang schwer näher zu präzisieren. Mit Euler (4) darf man vermuten, daß stoffliche Bindungen bei der Energieübertragung vorauszusetzen sind, indem ein allen beteiligten Reaktionen gemeinsamer Katalysator die Energieüberführung von einem Teile des Reaktionssystems auf einen anderen vollzieht. Hinweise auf sonstige ökologische Beziehungen bei der Atmung finden sich z. B. bei Peirce (5).

§ 2.

Historische Entwicklung der Kenntnisse.

Die ältesten Beobachtungen über die Notwendigkeit des Sauerstoffes oder vielmehr des Zutrittes der atmosphärischen Luft zum Fortgange pflanzlicher Lebenstätigkeit reichen bis in das 17. Jahrhundert zurück und berühren vor allem das Keimen von Samen. Daß bei Luftabschluß die Keimung unterbleibt, zeigten bereits Versuche von Malpighi (6), Homberg (7), Muschenbroek, Boerhave (8), während Scheele (9) 1777 zuerst entdeckte, daß beim Keimen der Samen ebenso wie bei der tierischen Atmung „Feuerluft“ verbraucht wird und „Luftsäure“ entsteht. In das richtige Licht kam diese Feststellung durch die gleichzeitige Ent-

1) A. G. Emery u. Fr. G. Benedict, Amer. Journ. Physiol., *28*, 301 (1911). — 2) O. Meyerhof, Pflüg. Arch., *146*, 159 (1912). — 3) C. F. Langworthy u. R. D. Millner, U. S. Dept. Agr. Circ. 116 (1912). — 4) H. Euler u. B. af Ugglas, Ztsch. allg. Physiol., *12*, 364 (1911). — 5) Geo. J. Peirce, The Plant World, *12*, 193 (1909). — 6) M. Malpighi, Anatom. Plantar. Pars Altera: De Seminum Vegetatione, p. 13 des Abdruckes in Opera Omnia, Londini (1686), Folio — 7) Homberg, Mém. de l'Acad. Paris 1693. Pariser Akadem. Physikal. Abhandl., I. Teil, p. 168. Breslau 1748. — 8) Vgl. E. Heiden, Lehrb. d. Düngerlehre, *1*, 180 (1879). Spätere Angaben derselben Tatsache: Rollo, Ann. de Chim., *25*, 175. Senebier, Physiol. végét., *3*, 383; Senebier u. Huber, Essai sur la germinat. des plantes (1801). Lefèbure, Expér. sur la germination (1801). Gough, zit. bei Decandolle-Röper, Pflanzenphysiol., *2*, 273. D. von Gallitzin, Gilberts Annal., *4*, 490 (1800). Nach Senebier, l. c., *3*, 106 stellten Huyghens sowie Papin Versuche an, welche zeigten, daß Pflanzen im luftleeren Raum zugrunde gehen. — 9) C. W. Scheele, Chem. Abhandl. von der Luft. Übersetzt von Bergmann (1777), p. 125.

deckung LAVOISIERS (1775), daß die Kohlensäure eine Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff sei. LAVOISIER sagte: „On est forcé d'en conclure (puisque le charbon disparaît en entier dans la revivification de la mercure et de l'air fixe) que le principe auquel on a donné jusqu'ici le nom d'aire fixe est le résultat de la combinaison de la portion éminément respirable de l'air avec le charbon". 1777 begann LAVOISIER seine berühmten Untersuchungen über die Atmung der Tiere und über die Veränderungen, welche die Luft beim Passieren der Lunge erleidet. Die Kenntnis der Atmung der Pflanzen wurde bedeutend durch die Arbeiten von INGEN-HOUSZ (1) erweitert (1779), welche überzeugend dartaten, daß sowohl die grünen Gewächse als die nicht grün gefärbten Pflanzen im Dunklen, die nicht grünen Pflanzen aber im Licht wie im Dunklen, „die Luft verschlechtern". INGEN-HOUSZ schrieb dieses Unbrauchbarwerden der Luft für die tierische Atmung wohl nicht allein dem vermehrten CO_2-Gehalte und dem verminderten Sauerstoffgehalte zu, wußte jedoch, daß hierbei Kohlensäureentwicklung im Spiele sei. Daß auch grüne Gewächse einen kontinuierlichen Atmungsprozeß im Licht und Dunkel besitzen, findet sich bei INGEN-HOUSZ zwar nicht ausgesprochen, doch dürfte dieser bedeutende Mann den wahren Sachverhalt schon geahnt haben. In den 80er Jahren setzte LAVOISIER seine Arbeiten über die tierische Atmung rastlos fort und äußerte sich bereits 1780 dahin, daß „das Atmen der Tiere ein Verbrennen sei, freilich ein sehr langsames, aber sonst dem Verbrennen der Kohle vollkommen ähnlich; die dabei entstehende Wärme ersetzt den Wärmeverlust des Körpers". 1781 wurde die „fixe Luft" „acide du charbon" benannt. Diese Kette von Arbeiten ist die Grundlage für die Biochemie der Atmung geworden.

LAVOISIER hatte zunächst nur die Atmung der Tiere im Auge. Es war nun etwa 10 Jahre später SAUSSURE, welcher die Kenntnis von der Atmung der Pflanzen so erfolgreich erweiterte, daß wir diesem Forscher das Verdienst zuzuschreiben haben, der Lehre von der Pflanzenatmung für alle kommende Zeiten feste Fundamente gegeben zu haben. In der 1797 erschienenen Abhandlung: „La formation de l'acide carbonique est-elle essentielle à la végétation?" faßte SAUSSURE (2) seine Untersuchungsresultate in den folgenden Sätzen zusammen: „1. Die Pflanzen bilden wie die Tiere beständig Kohlensäure, wenn sie in der atmosphärischen Luft leben, es sei nun im Sonnenschein oder im Schatten; 2. wie die Tiere, so bilden auch die Pflanzen diese Kohlensäure mit dem Sauerstoffe der Atmosphäre, und wenn man diese Erzeugung nicht wahrnimmt, so liegt der Grund darin, daß die Kohlensäure, so wie sie gebildet wird, der Zersetzung anheim fällt". Die zugehörigen Versuche über das Wachstum der Pflanzen in atmosphärischer Luft, in mit Kohlensäure gemischter sowie in kohlensäurefreier Luft, sind einige Jahre später in den „Recherches chimiques" (1804) nochmals publiziert worden und daraus allgemein bekannt.

Aus dem Anfange des 19. Jahrhunderts stammen die Untersuchungen von CRUIKSHANK (3) (1800) über Sauerstoffatmung bei der Keimung der Gerste sowie die gasanalytischen Untersuchungen über den Keimungsvorgang von CHAPTAL (4), welche ergaben, daß das Verhältnis

---

1) INGEN-HOUSZ, Experiments upon vegetables (1779). — 2) TH. DE SAUSSURE, Annal. de Chim., *24*, 135 u. 227 (1797). — 3) W. CRUIKSHANK, Crells Annal. 1800, II, 195. — 4) CHAPTAL, Ann. de Chim., *74*, 317 (1810).

der produzierten Kohlensäure zum verbrauchten Sauerstoff gleich 1 ist. Man braucht aber nur z. B. Kurt Sprengels Buch von dem Bau und der Natur der Gewächse (1812) (1) einzusehen, um sich zu überzeugen, wie wenig Saussures Arbeiten auf viele seiner Zeitgenossen eingewirkt hatten, trotz fleißiger Excerption der „Recherches chimiques". Wohl hätte die Wärmeentwicklung mancher Pflanzenorgane, welche schon 1777 durch Lamarck an Araceenkolben, sodann durch Senebier und andere Forscher studiert worden war, auf Grund der Lavoisierschen und Saussureschen Arbeiten ohne weiteres mit der Atmung in Zusammenhang gebracht werden können (vielleicht hatte Senebier diesbezügliche Andeutungen gemacht); doch blieb diese Erscheinung unverstanden. Auch in den physiologischen Handbüchern von Decandolle und von Treviranus, selbst in dem verständig geschriebenen Werke Grischows (2) sind die erzielten Fortschritte kaum entsprechend verwertet. Bei Meyen (3) hingegen finden sich manche treffende Bemerkungen über das Wesen der Atmung der Pflanzen und deren Zusammenhang mit dem Ursprunge der Wärme mancher Pflanzenorgane; ebenso bei Dutrochet (4), welcher sich besonders hinsichtlich des letzteren Punktes Verdienste erwarb. In der Folge war es Mohl (5), welcher sehr energisch die scharfe Unterscheidung der Kohlensäureverarbeitung in der Chlorophylltätigkeit von dem kontinuierlich fortlaufenden Atmungsprozesse darlegte, desgleichen Garreau (6), während wir sowohl bei Mulder (7) als auch bei Liebig (8) diese klare Auffassung vermissen. Es war demnach ein großes Verdienst, daß es Schleiden (9) und besonders Sachs (10) in den 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts endlich gelang, die richtige Anschauung zu ganz allgemeiner Geltung zu bringen.

§ 3.

Die Aufnahme des Sauerstoffes aus dem umgebenden Medium.

Für diejenigen Pflanzenorgane, welche allseitig in Kontakt mit dem gasförmigen Mittel der atmosphärischen Luft stehen, ist der Sauerstoffbezug in erster Linie durch die Zusammensetzung der Luft bestimmt. Schon 1782 fand Lavoisier (11) in seinen Luftanalysen, daß in der Luft 27 bis 28 Teile Sauerstoff mit 72 Teilen Stickstoff gemischt sind. Er kannte jedoch noch nicht die Unveränderlichkeit dieser Mischung und gab für den Sauerstoff zu hohe Werte an. 1804 zeigten A. v. Humboldt und Gay Lussac, daß in 29 Bestimmungsversuchen die größte Sauerstoffmenge 21,2 Volumprozente, die kleinste 20,9 Volumprozente betrug. Dreißig Jahre später fand Saussure als Minimum 20,98 %, als Maximum 21,15 % Sauerstoff. Von Ballonfahrten (Gay Lussac) und hohen Bergen (Humboldt) mitgebrachte Luftproben hatten dieselbe Zusammensetzung,

---

1) K. Sprengel, Bau u. Natur d. Gewächse (1812), p. 312, 318. — 2) C. Chr. Grischow, Physikal.chem. Untersuch. üb. d. Atm. d. Gewächse (1819). — 3) F. Meyen, Neues System d. Pflanzenphysiol. (1838), II, 156 u. 162. — 4) H. Dutrochet, Mémoir. pour servir etc., I, 320 u. 360 (1837). — 5) H. Mohl, Vegetabil. Zelle (1851), p. 84. — 6) Garreau, Ann. Sci. Nat. (3), *16*, 290 (1851). — 7) G. J. Mulder, Physiol. Chem. (1844), p. 854. — 8) J. v. Liebig, Die Chemie in ihrer Anwend. auf Agrikult. (1840), p. 30. — 9) M. J. Schleiden, Grundzüge, 4. Aufl. (1861), p. 217. — 10) J. Sachs, Experimentalphysiologie (1865), p. 263. — 11) Lavoisier, Mémoir. Soc. Roy. méd., 1782/83, p. 569.

und auch die von BUNSEN 1846 zu Marburg angestellten Beobachtungen lieferten keine abweichenden Werte (1).

Die neueren Erfahrungen haben gelehrt, daß zwar die zu beobachtenden Schwankungen des Sauerstoffgehaltes der Luft sicher außerhalb der Fehlergrenzen liegen, doch relativ sehr gering sind. KREUSLER (2) gibt als die äußersten Grenzen 20,867 % und 20,991 % Sauerstoff an. Nach LEWY (3) ist die Luft über dem Ozean tagsüber sauerstoffreicher (21,05 %) als in der Nacht (20,96 %), was dieser Forscher durch Austreibung der sauerstoffreicheren, vom Wasser absorbierten Luft durch die Sonnenwärme erklärt. Bei größerer Entfernung von der Küste wird dieser Unterschied deutlicher. Die Polarluft soll relativ am sauerstoffreichsten, die Tropenluft am sauerstoffärmsten sein. Nach HEMPEL (4) wurde zu Tromsö 20,92 %, zu Parà 20,83 %, zu Dresden 20,90 % Luftsauerstoff gefunden. KROGH (5) fand aber im hohen Norden Grönlands den Sauerstoffgehalt der Luft nur wenig höher als in Europa, im Mittel 20,96 %. HANN suchte es wahrscheinlich zu machen, daß in großen Höhen die Partiärpressung des Sauerstoffes abnimmt und jene des Stickstoffes zunimmt, wegen der Differenz ihrer spezifischen Gewichte. Doch würde nach HANNS Zahlen (6) bei 10000 m Meereshöhe der Sauerstoffgehalt erst auf 18,35 Volumprozente gesunken sein, so daß die angegebenen Differenzen für die Biologie alpiner Gewächse nicht in Betracht kommen können. Man darf also annehmen, daß allenthalben den Luftpflanzen auf der ganzen Erdoberfläche dieselbe Sauerstoffpartiärpressung (0,209) dargeboten wird.

Methodische Angaben über die volumetrische Sauerstoffbestimmung in der Luft sind in einer Arbeit von WATSON einzusehen (Absorption in der Phosphorbürette) (7).

Wie liegen nun die Verhältnisse für die allseitig vom Erdreich umgebenen Pflanzenteile? Für die Wurzeln der Phanerogamen läßt es sich leicht zeigen, daß ihr Medium ausreichend durchlüftet sein muß, wenn ihre Sauerstoffversorgung nicht leiden und kein Organ pathologisch verändert werden soll; trotzdem daß die Interzellularräume eine stets offene Kommunikation mit der atmosphärischen Luft, welche durch die oberirdischen Teile eindringt, herstellen. Bei Sumpfpflanzen finden wir ausgiebige anatomische Anpassungen: weite Luftkanäle, Durchlüftungsgewebe [Aerenchym SCHENK (8)], besondere aufwärts wachsende, im Dienste der Atmung stehende Atemwurzeln oder Pneumathoden (9). Als

---

1) R. BUNSEN, Gasometr. Methoden (1857), p. 77. Apparat zu O-Bestimmung in der Luft aus höheren Atmosphärenschichten: ASTON, Journ. Chem. Soc., *115*, 472 (1919). — 2) KREUSLER, Landwirtsch. Jahrb., *14*, 305. — 3) LEWY, Compt. rend., *31*, 725; *33*, 345; Ann. Chim. et Phys. (3), *34*, 5. — 4) HEMPEL, Ber. chem. Ges., *18*, 267, 1800 (1885); *20*, 1864 (1887). — 5) A. KROGH, ref. Naturwiss. Rdsch. (1905), p. 364. — 6) J. HANN, Ztsch. österr. Gesellsch. Meteorol. (1875), p. 22. — 7) H. E. WATSON, Journ. Chem. Soc., *99*, 1460 (1911). Zur O-Absorption in alkalischer Lsg vgl. F. HENRICH, Ber. chem. Ges., *48*, 2005 (1915); Ztsch. angew. Chem. 1916, I, 149. — 8) H. SCHENCK, Jahrb. wiss. Bot., *22*, 526 (1889). — 9) Pneumathoden: GOEBEL, Ber. bot. Ges., *4*, 249 (1886); L. JOST, Bot. Ztg. (1887), p. 601. KARSTEN, Ber. bot. Ges., *8*, p. (49), (1890). Biblioth. bot. Nr. 22 (1891). BANCROFT, Justs Jahresber., 1889, I, 49. WILSON, Bot. Zentr., *43*, 148 (1890). BRENNER, Ber. bot. Ges., *20*, 175 (1902). GATIN, Rev. gén. Bot., *19*, 193 (1907). VOUK, Ber. bot. Ges., *30*, 257 (1912); SCHOUTE, Ann. Jard. bot. Buitenzorg, III. Suppl., 1. Pt., 216 (1910); ADAMSON, New Phytologist, *9*, 150 (1910). O. LIEBAU, Beitr. Biol. d. Pfl., *12*, 181 (1914). Für Lobelia exaltata Pohl: S. HALLQVIST, Svensk. Bot. Tidskr., Bd. 8, p. 295 (1914). Lenticellenwucherungen an untergetauchten Kartoffelknollen: DEVAUX, Bull. Soc. Bot., *38*, 48 (1891). Durchlüftungsgewebe bei Blattgallen: A. COSENS u. T. A. SINCLAIR, Bot. Gaz., *62*, p. 210 (1916).

respiratorische Organe bei Samen, deren Keimung sich im Grundschlamme vollzieht, werden angesehen das Radicophor bei Trapa, das sogenannte Kiemenorgan bei Euryale und andere Fälle (1).

Über die im Boden enthaltenen Luftquantitäten geben Zahlen von BOUSSINGAULT und LEWY (2) Aufschluß. Diese Forscher fanden in:

	Liter Luft in 1 cbm Boden
leichtem, frischgedüngten Boden	235,3
Boden eines Möhrenfeldes	232,4
Weinbergerde, sandiger Boden	282,4
Walderde, sandiger sehr fester Boden	117,6
Fruchtbarer Lehmboden, sehr fest, Walduntergrund	70,6
Sand, Walduntergrund, sehr fest	88,2
Spargelbeeterde, sandiger Boden	223,5
sehr humusreicher Boden	420,6
Rübenfeldboden, ziemlich tonig	235,3
Luzerneboden, tonig kalkreich	220,6
Topinamburboden, sehr tonig	205,9
Prärieboden, tonig, zusammengepreßt	161,8
Erde eines Gewächshauses im botanischen Garten	361,8

Man ersieht, wie ausgezeichnet die Durchlüftung in humusreichem Boden stattfinden kann, und wie sehr mit Kompaktwerden des Bodens dessen Luftgehalt abnimmt.

Die im Boden vor sich gehenden Oxydationsprozesse mikrobischer und nicht mikrobischer Natur bedingen es, daß der Sauerstoffgehalt der Bodenluft stark herabgesetzt und der CO_2-Gehalt stark vermehrt sein kann. BOUSSINGAULT und LEWY fanden diesbezüglich folgende Daten:

Bodenart	Volumprozente an CO_2	O_2	N_2
Leichter Sandboden, frisch gedüngt, kurz nach Regen	9,74	10,35	79,91
Desgl., lange vorher gedüngt (Möhrenfeld)	0,93	19,50	79,57
Weinbergboden, sehr sandig	1,06	19,72	79,22
Waldboden, sandig, viele Steine	0,87	19,61	79,52
Sandboden, lange vorher gedüngt (Spargel)	0,74	19,02	80,24
Derselbe, frisch gedüngt	0,85	19,41	79,74
Derselbe, vor 8 Tagen gedüngt	1,54	18,80	79,66
Grube mit Holzerde	3,64	16,45	79,91
Muschelkalk, tonig, von Runkelrübe, lange vorher gedüngt	0,87	19,71	79,42
Derselbe von Luzerne	0,80	20,04	79,16
Schwerer Tonboden von Topinambur	0,66	19,99	79,35
Fruchtbarer feuchter Boden	1,79	19,41	78,80
Gewächshauserde	0,97	19,66	79,37
Dieselbe, 2 Tage vorher stark gedüngt	1,12	18,97	79,91

In der Regel ist also der Sauerstoffgehalt der Bodenluft relativ wenig vermindert gegenüber dem starken Anwachsen des Kohlensäuregehaltes derselben, doch fehlt es nicht an Zahlen, welche die Möglichkeit

1) Vgl. G. GOLA, Annali di Bot., *5*, 441 (1907). — 2) BOUSSINGAULT u. LÉWY, Ann. Chim. et Phys. (3), *37*, 1 (1853); Agronomie usw., *2*, 68; Die Landwirtschaft, dtsch. von GRAEGER, *4*, 179 (1856).

einer Verarmung an Sauerstoff in der Bodenluft um die Hälfte vor Augen führen. Ähnliche Ergebnisse hatten neuere Untersuchungen von RUSSELL und APPLEYARD (1), welche als durchschnittlichen CO_2-Gehalt der frei im Boden zirkulierenden Luft 0,25 % und als durchschnittlichen O-Gehalt 20,6 %, jedoch mit weiten Schwankungen, angeben. Diese Autoren, sowie HARRISON und AIYER (2) würdigen in entsprechender Weise die Beteiligung der Bodenbacterien an der Zusammensetzung der Bodenluft.

Wie sich die Bodenluft in verschiedener Tiefe verhält, ist mehrfach untersucht worden. PETTENKOFER (3) fand im Geröllboden von München bei 4 m Tiefe 0,346—2,611 Volumprozente CO_2, in 1,5 m Tiefe 0,243 bis 1,198 % CO_2. FLECK (4) gab an, von unbewachsenem Gartenboden im April in 6 m Tiefe 3,38 % CO_2 und 16,7 % O_2; in 4 m Tiefe 2,75 % CO_2 und 17,3 % O_2; in 2 m Tiefe 1,68 % CO_2 und 18,9 % O_2. In bewachsenem Boden sind die oberen Schichten meist kohlensäurereicher als die unteren. EBERMAYER (5) fand in Waldboden in 0,5 m Tiefe 1,48 % CO_2, in 1 m Tiefe 0,5 % CO_2. Die Untersuchungen von PETTENKOFER und FLECK ergeben größere CO_2-Zahlen für die wärmere Jahreszeit, RUSSELL und APPLEYARD fanden zwei Maxima im Frühjahr und Herbst, die mit den größeren Regenmengen zusammenfallen. Zu berücksichtigen ist die verschieden starke Absorption der Bodenluftbestandteile durch die Bodenpartikel. CO_2 wird stärker absorbiert als O_2, dieser mehr als N (6). Den Einfluß der erhöhten Partiärpressung der CO_2 in der Bodenluft hat JENTYS (7) hinsichtlich des Gedeihens der Pflanzen untersucht und als nicht bemerklich gefunden. Zur Beurteilung des Einflusses der Zusammensetzung der Bodenluft in verschiedenen Bodentiefen sei erwähnt, daß die Wurzeln einjähriger Gewächse auf lockerem Sandboden 1 m, bei perennierenden Pflanzen mit der Zeit bis 3 m tief (Trifolium, Lathyrus silvestris) eindringen (8), Unter besonderen Bedingungen ist aber die Bewurzelungstiefe noch bedeutend höher zu bemessen. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß in der Bodenluft unter günstigen Bedingungen fast dieselbe Sauerstoffpartiärpressung geboten ist, wie in der äußeren Atmosphäre, und wenn der Boden gut durchlüftet ist, so sind die Voraussetzungen zur Sauerstoffaufnahme für unterirdische Pflanzenorgane aus dem umgebenden Medium annähernd dieselben, wie bei oberirdischen Organen.

Die submers lebenden Pflanzen versorgen sich mit dem im Wasser gelösten Sauerstoff. Wie bekannt, ist von den beiden Hauptbestandteilen der Luft der Sauerstoff in Wasser relativ leichter löslich als der Stickstoff, so daß die Zusammensetzung der im Wasser gelösten Luft eine andere ist, als die der Atmosphäre. Der Vorgang ist nach dem HENRY-DALTONschen Gesetze einerseits abhängig von der Löslichkeit, andererseits von dem

---

1) E. J. RUSSELL u. A. APPLEYARD, Journ. Agr. Sci. Vol. 7, p. 1 (1915). — 2) W. H. HARRISON u. P. A. AIYER, Mem. Dep. Agr. India, Chem. Ser., Vol. 14, p. 1 (1914). — 3) M. v. PETTENKOFER, Ztsch. f. Biolog., *7*, 395; *9*, 250. — 4) H. FLECK, Jahresber. f. Agrik. Chem., *16*, 159. — 5) EBERMAYER, Wollnys Forsch. Agrikult. Phys., *3*, 1. — 6) Vgl. MULDER, Chemie d. Ackerkrume, *2*, 4 (1862); BÖHM, Bot. Ztg. (1883), p. 521. WOLLNY, Forsch. Agrikult. Chem., *9*, 1 (1886). — 7) S. JENTYS, Bot. Zentr., *52*, 93 (1892). DÉHÉRAIN u. VESQUE, Ann. Sci. Nat. (6), *3*, 327 (1876). — 8) Vgl. FRANK, Lehrb. d. Bot., *1*, 306 (1892). PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., *1*, 135 (1897).

Partiärdrucke jedes der beiden Gase. Nach PATTERSON und SONDÉN (1) enthält das Wasser an Sauerstoff gelöst:

bei 0°	33,88%
„ 6° C	33,60%
„ 6,32° C	33,55%
„ 9,18° C	33,60%
„ 13,70° C	33,51%
„ 14,10° C	33,24%

In Seewasser ist Sauerstoff löslicher als in Süßwasser (2). Nach BUCHANAN (3) (Challengerexpedition) enthält das Seewasser an der Oberfläche 33—35% Sauerstoff, und in den Polarregionen mehr als in den Passatgegenden. In den großen Tiefen wurde keine wesentliche Differenz gefunden. BUNSEN hatte für 0° 34,91% Sauerstoff angegeben (4). Bei gewöhnlicher Temperatur besteht demnach etwa ein Drittel der absorbierten Gase aus Sauerstoff. Das Wasser hält auch CO_2 stark absorbiert, doch werden physiologisch schädliche Grade der CO_2-Konzentration in natürlichen Gewässern kaum anderswo als in vereinzelten Fällen erreicht. Das pflanzenreiche Wasser von Dorfteichen soll nach KNAUTE tagsüber einen viel höheren Sauerstoffgehalt besitzen als es selbst bei Schütteln mit atmosphärischer Luft erreicht. In der Nacht sinkt der Sauerstoffgehalt bedeutend herab (5). Selbst im Mondschein und unter einer lichtdurchlässigen Eisdecke soll merkbare Sauerstoffanreicherung zu konstatieren sein. Schnee hindert durch Verdunkelung. In verdunkelt gehaltenem Wasser ist die Sauerstoffzehrung sehr merklich, sobald darin reichlicher Organismen, Mikrobien, enthalten sind (6).

Das gebräuchlichste Verfahren zur Sauerstoffbestimmung in Wasser ist die jodometrische Methode nach WINKLER (4). In den Versuchen von SCHUETZENBERGER und QUINQUAUD (7) war der Sauerstoffverbrauch von Hefe und Elodea unter Wasser durch Titration mit Schwefelwasserstoff kontrolliert worden (Grenze des Nachweises 0,1 ccm O_2 auf 1 l Wasser). Wenn BOEHM (8) bei Elodea im dampfgesättigten Raume einen geringeren O-Konsum als bei Landpflanzen unter gleichen Verhältnissen beobachtete, so war dies kaum an etwas anderem als an der pathologischen Wirkung des abnormen Mediums gelegen.

Die Eintrittspforten des aufzunehmenden Sauerstoffes stellen bei den Spaltöffnungen führenden oberirdischen Pflanzenteilen vor allem die Stomata dar, in gleicher Weise wie für den Gaswechsel in der

1) PATTERSON u. SONDÉN, Ber. chem. Ges., *22*, 1439. Tabellen bei T. CARLSON, Ztsch. angew. Chem., *26*, 713 (1913). — 2) Vgl. GEO. C. WHIPPLE, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 363 (1911). — 3) J. H. BUCHANAN, Ber. chem. Ges., *10*, 1605 (1877). — 4) Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes: A. LÉVY u. MARBAUTIN, Compt. rend., *124*, 959 (1897); NAYLOR, Chem. News, *85*, 259 (1902). WANGERIN u. VORLÄNDER, Chem. Zentr. (1902), II, 818; A. KAISER, Chem.-Ztg., *27*, 663 (1903); MACKEY u. MIDDLETON, Chem. Zentr. (1899), I, 543; W. P. JORISSEN u. RINGER, Chem. Weekbl., *2*, 781 (1905); JORISSEN, Ztsch. analyt. Chem., *49*, 424 (1910). L. W. WINKLER, Ztsch. angew. Chem., *25*, 1563 (1912). P. KAY, Chem. News, *110*, 49 (1914). L. W. WINKLER, Ztsch. analyt. Chem., *53*, 665 (1914); Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mitt., *29*, 121 (1915). G. BRUHNS, Chem.-Ztg., *39*, 845 (1915). H. NOLL, Ztsch. angew. Chem., *30*, 105 (1917). W. J. V. OSTERHOUT u. HAAS, Journ. biol. Chem., *32*, p. 140. — 5) N. ZUNTZ, Arch. Anat. u. Physiol., Phys. Abt. (1900), Suppl. p. 311. — 6) H. WINTERSTEIN, Biochem. Ztsch., *19*, 425 (1909). — 7) SCHUETZENBERGER u. E. QUINQUAUD, Compt. rend., *77*, 372 (1873). — 8) J. BOEHM, Sitz.ber. Wien. Ak., *71*, 694 (1875). Ber. chem. Ges., *8*, 752 (1875).

Kohlensäureassimilation und Transpiration. Wie groß der praktische Anteil der Cuticula an dem Sauerstoffeintritt ist, hängt nicht nur von der Dicke der relativ wenig permeablen cuticularisierten Schicht ab, sondern auch von der Größe des Sauerstoffbedarfes, weil mit Wachsen des letzteren die Aufnahme durch Stomata und Cuticula nicht in gleichem Verhältnis zu steigen braucht. Für Sauerstoff ist die Permeabilität der Cuticula geringer als für CO_2. MANGIN (1) fand, daß die Zeiten des Durchtrittes einer bestimmten Menge verschiedener Gase beim Passieren der Cuticula in folgender Relation stehen: CO_2 1; H_2 2,75; O_2 5,50; N_2 11,50. Die Abweichungen von den durch GRAHAM an Kautschukmembranen gefundenen Verhältnissen sind nicht bedeutend. Nach MANGIN (2) ist die Epidermis der Blattunterseite leichter permeabel als jene der Oberseite. Auch kann man die Diffusionsgeschwindigkeit der durchtretenden Gase durch Entfernung der fettartigen ätherlöslichen Stoffe aus der Cuticula steigern.

Den Einfluß der Spaltöffnungen auf die Gasdiffusion durch Stomata führende Blattflächen untersuchte MANGIN (3) an verdunkelten Laubblättern, deren Ober- resp. Unterseite mit Vaseline oder 10 %iger Gelatine überzogen war. Dieser Spaltöffnungsverschluß beeinflußte den Gang der Atmung bei Ilex, Hedera und Evonymus bei Temperaturen unter 10° nur unwesentlich, aber bei höheren Temperaturen merklich; offenbar war dann die Atmung so intensiv, daß die „cuticuläre Atmung" nicht mehr genügte. Daß bei manchen Organen die Sauerstoffversorgung durch eine dünne Cuticula hinreichend bewerkstelligt werden kann, zeigt übrigens das Fortdauern der Protoplasmaströmung in abgeschnittenen Haaren, deren Schnittfläche mit Vaseline verlegt ist, ebenfalls. Es ist demnach die Annahme von MERGET (4), wonach ausschließlich die Spaltöffnungen die Sauerstoffversorgung bedingen, ebensowenig allgemein zutreffend, wie die entgegengesetzt lautende Meinung von BARTHÉLÉMY (5). Gegen Spaltöffnungsverschluß ist die Kohlensäureassimilation viel empfindlicher als die Atmung, weil die Kohlensäure in der Luft nur in bedeutender Verdünnung geboten ist. Nach BROWN und ESCOMBE (6) ist die Kohlensäureabgabe etwa proportional der Zahl der Stomata, vorausgesetzt, daß die Atmung lebhaft genug ist. Bei Zweigen, deren Oberfläche bereits mit Periderm überkleidet ist, spielen die Lenticellen eine vielleicht noch bedeutendere Rolle als Sauerstoffwege, als die Stomata der Epidermis, weil die Peridermzellschichten möglicherweise viel ungünstigere Diffusionsbedingungen bieten wie die einfache Cuticula. Über Bau und Funktion der Lentizellen oder Rindenporen sind insbesondere die Untersuchungen von KLEBAHN (7) zu vergleichen. Doch bedarf die relative Bedeutung der Lentizellen als Atmungswege noch weiteren Studiums.

Auch die Sauerstoffzuleitung aus dem Boden für die unterirdisch lebenden Organe ist nicht in hinreichendem Maße durch experimentell ermittelte Daten illustriert. Wie wir hörten, ist der Sauerstoffgehalt der Bodenluft nicht viel geringer als der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre,

---

1) L. MANGIN, Compt. rend., 104, 1809 (1887). — 2) MANGIN, Ebenda, *106*, 771 (1888). — 3) MANGIN, Ebenda, *105*, 879 (1887); *107*, 144 (1888). Annal. Agron., *5*, 349 (1888). — 4) MERGET, Compt. rend., *84*, 376 u. 959 (1877). — 5) BARTHÉLÉMY, Ebenda, p. 663. — 6) BROWN u. ESCOMBE, Proc. Roy. Soc. B *76*, 65 (1905). Über Spaltöffnungen als Gaswege auch Bd. I, p. 5 4 ff.; F. F. BLACKMAN, Proc. Roy. Soc., *57*, (1895), p. 342. Ann. of Bot., *9*, 164 (1895). — 7) KLEBAHN, Die Rindenporen (1884).

soweit die Bodenluft für die Wurzeln in Betracht kommt. Auch wird die außerordentlich große Oberfläche des Wurzelsystems, sowie die die Diffusion sehr erleichternde mucöse Beschaffenheit der Außenschichten der Epidermismembranen an den kräftig atmenden jungen Wurzelteilen eine gewichtige Rolle spielen. Inwiefern die Sauerstoffversorgung durch die den Bodenpartikeln adhärierenden Luftschichten oder die capillar festgehaltenen Luftbläschen geschieht, ist ebensowenig aufgehellt, wie die möglicherweise bedeutsame Rolle, welche der in der Bodenfeuchtigkeit gelöste Sauerstoff bei der Atmung der Wurzeln spielt.

Durch die Schale von lufttrockenen Samen passieren trockene Gase nach Becquerels Feststellungen (1) keinesfalls in erheblichem Maße, feuchte Gase hingegen sehr merklich.

Auch bei Luftmycelien von Pilzen, bei Luftalgen, wie Trentepohlia, sowie bei Bacterien, die in Kontakt mit der atmosphärischen Luft leben, muß die gesamte oft beträchtliche Atmung mit der Sauerstoffdiffusion durch die lückenlose Zellmembran aufrecht erhalten werden. Ob Pilzmembranen eine besonders hohe Permeabilität für die Atmungsgase besitzen, ist nicht untersucht. Häufig ist schleimige Beschaffenheit und starker Wassergehalt der äußeren Membranschichten zu beobachten. Die submers lebenden Wasserpflanzen sind natürlich auf die Sauerstoffdiffusion durch eine spaltöffnungsfreie Epidermis angewiesen. Mangin (2) gibt an, daß die Durchlässigkeit der spaltöffnungslosen Epidermen untergetaucht lebender Gewächse für Gase 20mal so groß sein kann als die Permeabilität der Epidermis von Luftblättern. Über den Mechanismus des Gasaustausches bei submersen Wasserpflanzen verdankt man besonders Devaux' (3) Angaben; die Gasdiffusion durch die Zellwände verläuft ebenso schnell wie durch Wasserlamellen. Ob es nötig ist, mit Devaux die Meinung von Merget (4) zu akzeptieren, daß untergetaucht lebende Organe durch Vermittlung einer äußerst feinen adhärierenden Luftschicht atmen, mag dahingestellt sein. Die physikalischen Verhältnisse müssen nicht in allen Fällen absolut gleich liegen, und es steht kaum etwas im Wege, einen osmotischen Ausgleich zwischen dem in der Imbibitionsflüssigkeit der Zellhaut gelösten und dem in dem umgebenden Medium gelösten Sauerstoff anzunehmen, sobald Konzentrationsdifferenzen aufgetreten sind.

Der Gasdruck, unter welchem der Sauerstoff submersen Pflanzen dargeboten wird, ist natürlich durch den Druck der darüber lastenden Wassersäule bestimmt. So ist es möglich, daß bei einem aus tiefem Wasser plötzlich an die Luft gebrachten Fucus vesiculosus die Blasen gesprengt werden können.

Die Größe des Sauerstoffkonsums kann bei vielen Pflanzen unter günstigen Vegetationsbedingungen eine relativ bedeutende sein. Hier spielt Pflanzenspecies, Entwicklungsstadium und auch der korrelative Zusammenhang des betreffenden Organs mit den übrigen Teilen eine bestimmende Rolle. In einer großen Zahl der vorhandenen Untersuchungen wurde die Atmungsgröße nur durch die produzierte CO_2-Menge gemessen, was streng genommen kein sicheres Urteil über den Sauerstoffkonsum zuläßt, aber wenigstens in vielen Fällen ein anschauliches

---

1) P. Becquerel, Compt. rend., *138*, 1347 (1904). — 2) Mangin, Ebenda, *106*, 771 (1888). — 3) H. Devaux, Ann. Sci. Nat. Bot. (7), *9*, 35 (1890). — 4) Merget, Compt. rend., *84*, 376 u. 959 (1877).

Bild von der Atmungstätigkeit gibt. Beim Menschen beträgt die Kohlensäureabgabe in 24 Stunden rund 900 g; auf 75 kg Körpergewicht gerechnet sind dies 1,2 % des Lebendgewichtes. Bei den mit höherer Körpertemperatur begabten Vögeln ist die Respirationstätigkeit noch energischer (**1**). Zum Vergleiche mit diesen Zahlen können Versuche von JOHANNSEN (**2**) mit Erbsenkeimlingen dienen, welche in 24 Stunden auf 57 g Pflanzensubstanz 528 mg CO_2 produzierten, also 0,93 % des Frischgewichtes an CO_2. Nach DÉHÉRAIN und MOISSAN (**3**) ist die von verdunkelten Tabakblättern erzeugte Kohlensäuremenge wohl quantitativ der in der Atmungstätigkeit poikilothermer Wirbeltiere produzierten CO_2-Menge vergleichbar, doch atmeten unter gleichen Versuchsbedingungen Seidenraupen noch viel lebhafter. Penicillium gab in Versuchen von DIAKONOW (**4**) in 24 Stunden 6,83 % seines Frischgewichtes an Kohlensäure ab. VIGNAL (**5**) berichtet, daß Bacill. mesentericus vulgatus in einem Quantum, welches 1 g bei 100° getrockneter Spaltpilzsubstanz entsprach, 1164,29 ccm Sauerstoff verbrauchte und 7147,28 ccm Kohlensäure entwickelte, und zwar innerhalb 24 Stunden in Bouillonkultur. Nach STOKLASA (**6**) produziert Azotobacter in 24 Stunden pro Gramm Trockensubstanz 1,3 g Kohlensäure. Die Blütenkolben von Arum italicum konsumieren nach GARREAU und GR. KRAUS (**7**) zur Blütezeit das dreißigfache ihres eigenen Volums an Sauerstoff, vor und nach dem Aufblühen weniger als den dritten Teil des Eigenvolumens (**8**).

§ 4.

Der Gasaustausch in der Atmung verschiedener Pflanzenorgane.

ROLLO (**9**) hatte an Gerstenkörnern, die er in Sauerstoffgas keimen ließ, beobachtet, daß Sauerstoff verschwindet und statt desselben Kohlensäure auftritt. Er meinte, der Sauerstoff sei zum größten Teile von den Körnern absorbiert worden und habe andererseits mit dem Kohlenstoff der Samen CO_2 gebildet. Analysen des Vorganges wurden erst durch SAUSSURE (**10**) geliefert. SAUSSURE fand, daß das Volumen der gebildeten Kohlensäure dem Volumen des verbrauchten Sauerstoffes gleich sei. Er erkannte auch die Hemmung der Keimung durch die CO_2-Anhäufung,

---

1) Vgl. MAC KENDRICK, Biolog. Zentr., *8*, 667 (1889). — **2**) JOHANNSEN, Untersuch. a. d. bot. Inst. Tübingen, *1*, 695. — **3**) P. DÉHÉRAIN u. H. MOISSAN, Ann. Sci. Nat., *19*, 321 (1874). — **4**) DIAKONOW, Ber. chem. Ges., *14*, 3 (1886). — **5**) W. VIGNAL, Contribut. à l'étude des Bactériacées. Paris 1889. — **6**) J. STOKLASA, Ber. bot. Ges. (1906), p. 29. — **7**) GARREAU, Ann. Sci. Nat. (3), *16*, 254 (1851). G. KRAUS, Abh. Naturf. Ges. Halle, *16* (1884). — **8**) Zur Methodik der Analyse der Atmungsgase: VESTERBERG, Ztsch. physik. Chem., *70*, II, 551 (1910); BATELLI u. STERN, Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *3*, 444 (1910). F. MÜLLER, Ebenda, 555; ARCANGELI, Atti Soc. Toscana Sci. Nat., *21*, 29 (1912) Bezügl. Indicatoren zum CO_2-Nachweis: POLLACCI, Atti Ist. bot. Pavia, *9*, 99 (1911); WINKLER, Ztsch. analyt. Chem., *52*, 421 (1913). A. DORNER, Ztsch. physiol. Chem., *88*, 425 (1913). SH. TASHIRO, Journ. Biol. Chem., *16*, 485 (1914). G. QUAGLIARELLO u. E. D'AGOSTINO, Accad. Lincei (5), *23*, I, 844 (1914). Phenolsulfophthalein: A. R. HAAS, Science *64*, 105 (1916). Mikrogasanalyse: D. THODAY, Ann. of Bot., *27*, 565 (1913). AUG. KROGH, Biochem. Ztsch., *62*, 266 (1914), *104*, 300 (1920). Abderhaldens biochem. Arb.meth., *8*, 495 (1915). Fehler aus der Gasadsorption: W. FRIEBER, Zentr. Bakt., I, *69*, 437 (1914). Graphische Registrierung der Atmung von Mikrobien durch ein Spirometer: ALB. FISCHER, Journ. exp. Med., *28*, 529 (1918). — **9**) ROLLO, Ann. de Chim. *25*, 40. — **10**) SAUSSURE, Rech. chimiqu. (1804), p. 8 u. 60.

sowie daß bei verschiedenen Samen die gleichen Materialgewichtsmengen verschieden schnell bei der Keimung Sauerstoff konsumieren. Als SAUSSURE $^1/_{12}$ des Volumens der eingeschlossenen Luft durch CO_2 ersetzte, wurde die Keimung merklich beeinträchtigt. SAUSSURE wies ferner für Laubblätter, welche, nach einem heiteren Sommertage gesammelt, für eine einzige Nacht in einen mit atmosphärischer Luft gefüllten Rezipienten gestellt worden waren, die Kohlensäureproduktion nach. Dabei wurde das eingeschlossene Luftvolum vermindert, indem weniger CO_2 abgegeben, als O_2 aufgenommen wurde. Nur bei Succulenten kam es zu keiner nachweisbaren Kohlensäureabgabe, sondern bloß zu Verbrauch von Sauerstoff. An einer größeren Zahl von Laubblättern bestimmte SAUSSURE den in 24 Stunden verbrauchten Sauerstoff, gemessen durch das Volum der verwendeten Blätter. Es war der Konsum am größten (bis zum 8fachen Blattvolum) bei Blättern von Bäumen wie Fagus, Prunus; 5—6fach übertraf der Sauerstoffverbrauch das Blattvolum bei Carpinus, Populus, Juglans, Quercus, Pirus, Rosa, Castanea, Aesculus, aber auch bei Triticum. Bei den meisten krautigen Pflanzen betrug der Sauerstoffverbrauch das 2—3fache Blattvolum. Weniger Sauerstoff verbrauchten die untersuchten Sumpfpflanzen, besonders wenig die Succulenten. Bei Opuntia, Agave, Sempervivum, Sedum blieben die Werte oft unter 1. Für die untersuchten wintergrünen Blätter schien der Sauerstoffkonsum durchwegs geringer zu sein wie für sommergrünes Laub. Die Werte können noch nicht auf weitgehende Diskutierbarkeit Anspruch machen, da auf den Entwicklungszustand usw. nicht überall soweit Rücksicht genommen wurde, als daß die Zahlen streng vergleichbar wären. SAUSSURE wies ferner für Wurzeln und unterirdische Revervestoffbehälter Sauerstoffverbrauch nach. Eine frisch ausgerissene Möhrenwurzel verbrauchte in 24 Stunden ihr eigenes Volum an O_2. Eine Kartoffelknolle konsumierte 0,4, eine Lilienzwiebel samt Wurzeln 0,39 ihres Volums an Sauerstoff. Eine Rübe brauchte 1 Volum O_2. Waren die Stengel und Blätter noch mit der Wurzel in Verbindung, so nahm die letztere ihr mehrfaches Volum an Sauerstoff auf.

Zweige von Salix alba, Quercus, Populus und Carpinus von 7 mm Dicke verbrauchten binnen 24 Stunden bei 15° R im Frühling und Sommer in SAUSSURES Versuchen $^1/_2$—1 ihres Volums an Sauerstoff, Zweige von Pirus Malus und Pirus communis jedoch 2—3 Volumina. Die produzierte Kohlensäure betrug etwas weniger als der verbrauchte Sauerstoff. Blumenblätter und Blüten verbrauchten im Schatten binnen 24 Stunden 1,1—4,7 Volumina Sauerstoff. In der Sonne atmeten sie noch stärker. Auch die Atmung von Früchten stellte SAUSSURE an Vitis, Solanum, Pirus und Malus fest. Damit waren die Grundtatsachen für die Atmung der verschiedenen Pflanzenorgane bekannt geworden.

GARREAU (1) setzte SAUSSURES Versuche fort und zeigte, daß die Atmung der Blätter in diffusem Lichte oder bei bedecktem Himmel häufig die CO_2-Aufnahme überwiegt. Indem sich dieser Forscher des bekannten, seither viel verwendeten Apparates bediente: bestehend aus einem durch Quecksilber abgeschlossenen Steigrohr, das an seinem oberen Ende in ein Gefäß mündet, welches die Blätter enthält und mit einem Schälchen Kalilauge ausgerüstet ist, stellte er fest, daß sich bei schwächerer Beleuchtung häufig eine Verminderung des eingeschlossenen Luftvolumens ergab.

---

1) GARREAU, Ann. Sci. Nat. (3), *15*, 6 (1851).

	Temperatur	Zeit	100 g Blätter verminderten das eingeschlossene Luftvolum um:	
Morus dasyphylla	17° C	9—6 Uhr	35 ccm	Schöner Tag, schattiger Stand
Morus dasyphylla . .	17° „	9—6 „	64 „	Schlecht beleuchtetes Zimmer
Dahlia variabilis. . .	16° „	11—6 „	14 „	Ziemlich heller Tag, im Schatten.
Phaseolus multiflorus.	15° „	10—6 „	40 „	Trüber Tag
Convolvulus purpureus	14° „	12—6 „	40 „	Trüber Tag
Prunus Laurocerasus.	18° „	10—6 „	20 „	Licht eines Gewächshauses.

Derartige Beobachtungen bergen allerdings eine bedeutende Zahl von Fehlerquellen. Deswegen ist auch GARREAUS Angabe, daß die Quantität der exhalierten CO_2 viel geringer sei als die Menge des aufgenommenen Sauerstoffes, mit Vorsicht aufzunehmen. BOUSSINGAULTS (1) spätere Versuche zeigten denn auch bezüglich des letzteren Punktes ein anderes Resultat. Es ergab sich für Laurocerasus und Nerium eine Produktion von CO_2, welche dem gleichzeitigen Sauerstoffkonsum fast gleichkam. BOUSSINGAULT gab folgende Daten, bezogen auf 1 qdm Blattfläche und 1 Stunde:

Prunus Laurocerasus	0,39 ccm CO_2 produziert:	0,33 ccm O_2 aufgenommen
Nerium Oleander. .	0,30 „ „ „	0,32 „ „ „
„ „ . .	0,33 „ „ „	0,31 „ „ „
„ „ . .	0,42 „ „ „	0,44 „ „ „
„ „ . .	0,20 „ „ „	0,21 „ „ „

Als BONNIER und MANGIN (2) beblätterte Zweige im abgeschlossenen Raume mit konstanter Feuchtigkeit im Dunklen kurze Zeit atmen ließen, fanden sie in einer Reihe von Fällen das Verhältnis des aufgenommenen O_2 zur abgegebenen CO_2 gleich 1, in anderen Fällen war der Quotient CO_2/O_2 viel kleiner als 1. Die Temperatur hatte zwischen 0° und 30° bei einer bestimmten Pflanzenart keinen merkbaren Einfluß auf den Wert dieses Verhältnisses. DÉHÉRAIN und MAQUENNE (3) konstatierten bei Evonymus japonica im Februar einen Wert von CO_2/O_2 gleich 0,96, im April sogar von 1,2, so daß hier bedeutend mehr CO_2 abgegeben wurde, als Sauerstoff verbraucht war. Auch spätere Erfahrungen von MAQUENNE (4), zumal neuere Untersuchungen von MAQUENNE und DEMOUSSY (5) zeigen, daß eine gewisse Freiheit in dem Verhältnisse der aufgenommenen O_2-Menge zur abgegebenen CO_2-Quantität besteht. Wichtig ist es, daß durch die ungleiche Absorption beider Gase von CO_2 relativ mehr in den Blattgeweben zurückgehalten wird. Um zu sehen wie weit sich das Verhältnis CO_2/O_2 von der Einheit entfernt, genügt es, ein Paar gleicher durch ein Glasrohr verbundener Gefäße anzuwenden, deren eines die Blätter enthält; ein Flüssigkeitsindex zeigt sofort, ob sich das Gasvolum in dem Gefäß mit den Blättern geändert hat. Gut ist es, höhere Temperaturen anzuwenden, so daß der durch die Gasabsorption entstehende Fehler möglichst klein wird. Zur genauen Be-

1) BOUSSINGAULT, Agronom. usw., *4*, 324 (1868). — 2) G. BONNIER u. L. MANGIN, Compt. rend., *98*, 1064 (1884). — 3) P. DÉHÉRAIN u. L. MAQUENNE, Compt. rend., *100*, 1234 (1885); *103*, 167 (1886). Ann. Agronom., *12*, 145 (1886). — 4) MAQUENNE, Compt. rend., *119*, 100 (1894). — 5) L. MAQUENNE u. DEMOUSSY, Ebenda, *115*, 753, 881, 1055, 1209 (1912); *156*, 28, 278, 506 (1913). Nouvell. Recherch. sur les échanges gazeux des plantes vertes. Paris 1913.

stimmung der Relation CO_2/O_2 fanden MAQUENNE und DEMOUSSY die bei allen Blättern anwendbare Verdrängungsmethode am besten, welche darin besteht, daß durch das Gefäß mit den Blättern ein Luftstrom so langsam hindurchgeschickt wird, daß die Luft beim Austritte nicht mehr als 2,5—3% CO_2 enthält. Wenn sich ebensoviel CO_2 bildet als entweichen kann, so wird die Luft eine konstante Zusammensetzung annehmen, die sich erhält, solange der Wert von CO_2/O_2 derselbe bleibt. Bei dünnen Blättern kann man auch die Evakuationsmethode verwenden. So ergab sich, daß während der Entwicklungsperiode der Blätter der Wert von CO_2/O_2 über 1 liegt, und daß er mit zunehmendem Alter der Organe abnimmt. Außerdem ist die Jahreszeit und Tageszeit Ursache von Differenzen. MEYER und DELEANO (**1**) haben die Schwankungen der Atmung der Blätter während des Tages dahin aufgeklärt, daß es sich um eine Wirkung der Verarbeitung der Assimilationsprodukte handelt, eine „ergastogene" Wirkung. Direkte Lichtwirkungen kommen nicht in Betracht. Daß bei abgeschnittenen Laubblättern während der ersten 100 Stunden nur Kohlenhydrate veratmet werden, und erst nach dieser Zeit Eiweißzerfall eintritt, haben analytische Untersuchungen von DELEANO (**2**) direkt erwiesen. Ausgedehnte Beobachtungsreihen über die Atmung der Blätter enthalten endlich die Arbeiten von NICOLAS (**3**). Die Zusammensetzung der Binnenluft von Blättern haben GRÉHAUT und PEYROU (**4**) planmäßig geprüft und auch hier gefunden, daß der O-Gehalt derselben nach Beleuchtung, Temperatur, Luftbewegung, Alter der Organe sehr verschieden ist, und wie reichlich darin Kohlensäure vorkommt.

A. MAYER (**5**) hat es wahrscheinlich gemacht, daß bei Schattenpflanzen die Intensität der Blätteratmung geringer zu sein pflegt als bei lichtliebenden Gewächsen. Es verbrauchte in MAYERS Versuchen Secale cereale 15—17 Volumprozente Sauerstoff, während unter gleichen Verhältnissen Phalangium viviparum 4, Saxifraga sarmentosa 3—4, Tradescantia zebrina 3 und Aspidistra elatior nur 1 Volum Sauerstoff verschwinden ließen. Diese Eigentümlichkeit der Schattenpflanzen würde als Teilerscheinung der Anpassung an eine geringere Assimilation und ein langsameres Wachstum zu deuten sein. Etiolierte Blätter von Lichtpflanzen hingegen unterscheiden sich, im Dunklen auf Zuckerlösung schwimmend, bezüglich ihrer Atmungsintensität nicht von grünen Blättern (PALLADIN) (**6**). Daß Varietäten mit blutrot gefärbten Blättern schwächere Atmung des Laubes zeigen als die grünen Stammformen, wurde neuerdings wieder durch die Untersuchungen von PLESTER (**7**) erwiesen, welcher fand, daß bei Atriplex hortensis atropurpurea die Atmung nur 0,83mal so stark war, wie bei der normalen Form. Allgemein trifft dies jedoch nach NICOLAS (**8**) für anthocyaninreiche Blätter nicht zu, da z. B. Blätter, die durch starke Insolation, niedere Temperatur, parasitische Pilze rote Färbung angenommen haben, stärker atmen als grüne Blätter der gleichen Art. Die Relation CO_2/O_2 ist aber allgemein bei roten Blättern kleiner als bei grünen. Die bereits durch SAUSSURE konstatierte geringere Atmung von succulenten Blättern wird auch durch neuere

---

1) A. MEYER u. N. T. DELEANO, Ztsch. f. Bot., *5*, 225 (1913); *3*, 657 (1911). — **2**) DELEANO, Jahrb. wiss. Bot., *51*, 541 (1912); Annal. Accad. Române, *35*, 7 (1913). — **3**) G. NICOLAS, Ann. Sci. Nat., *10*, 1 (1909); Compt. rend., *148*, 1333 (1909). BÉZAGU, Ebenda, *169*, 701 (1919). — **4**) N. GRÉHAUT u. J. PEYRON, Compt. rend., *100*, 485, 1475 (1885). PEYRON, Just Jahresber. (1888), I, 62. — **5**) A. MAYER, Kgl. Ak. Amsterdam (1891), p. 272; Landw. Vers.stat., *40*, 203 (1892). — **6**) W. PALLADIN, Bot. Zentr., *58*, 375 (1894). — **7**) W. PLESTER, Beitr. z. Biol. d. Pfl., *11*, 249 (1912). — **8**) G. NICOLAS, Compt. rend., *165*, p. 130 (1918).

Angaben von AUBERT (1) bestätigt. Dieser Forscher, der sich zum Vergleiche nichtfleischiger Blätter bediente, gibt folgende Zahlen:

1 g Frischgewicht von:	konsumierte bei 12—13° C in 1 Stunde an Sauerstoff
Cereus macrogonus	3,00 ccm
Picea excelsa	44,00 „
Vicia Faba	97,00 „
Triticum sativum	291,00 „

Auch die Beobachtung SAUSSUREs, daß Sumpf- und Wasserpflanzen schwächeren Sauerstoffkonsum zeigen, als Landpflanzen, wurde bestätigt, so durch GARREAU und später von FREYBERG (2). Nach letzterem Autor verbrauchte 1 g Trockengewicht der Pflanzen in 24 Stunden in Kubikzentimeter Sauerstoff:

Triticum vulgare	(15 mm Wurzellänge)	bei 15,3 bis 17,7° C	67,9 ccm O_2
Triticum vulgare	(35 „ „)	„ 16,4 „ 18,3° „	82,8 „ „
Oryza sativa . .	(14,6 „ „)	„ 14,1 „ 17,1° „	44,4 „ „
Oryza sativa . .	(27 „ „)	„ 16,7 „ 18,1° „	55,1 „ „

MOLLIARD (3) verglich endlich die Atmung der Gallen mit der Respiration der normalen Blattsubstanz bei Ulmus und fand, wie zu erwarten, eine wesentlich stärkere Atmung dieser Neubildungen.

Die Atmung der Blattknospen ist, wie bereits GARREAU fand, sehr energisch und übertrifft an Intensität selbst die Atmung entfalteter Blätter. Sogar im Sonnenlicht exhalieren die unentfalteten Knospen oft viel CO_2, da ihr Chlorophyllapparat noch nicht oder nur verhältnismäßig schwach funktioniert (CORENWINDER) (4). BORODIN (5) fand die Intensität der Knospenatmung, wie bei keimenden Samen, parallelgehend der großen Wachstumsperiode; auch gab dieser Forscher nähere Untersuchungen des Ganges der Atmungskurve bei abgeschnittenen knospentragenden Zweigen. Das Verhältnis CO_2/O_2 während der Winterruhe der Knospen von Holzpflanzen findet sich in einer Arbeit von MANGIN (6) behandelt. Ob sich Beziehungen zu dem Gehalte an Reservefett und Reservekohlenhydraten ergeben, ist jedoch hier nicht näher verfolgt. SIMON (7), der die Atmung von Laubhölzern während der Ruheperiode fortlaufend studierte, fand die Atmung auf etwa $^3/_4$ oder $^2/_3$ des Maximalbetrages im Sommer erniedrigt und konstatierte die tiefste Senkung bei mehr als einjährigen Ästen gerade vor Beginn der Cambialtätigkeit.. Das Ausklingen der Ruheperiode ist somit von keiner Steigerung der Atmung begleitet. Längere Frostdauer hat gesteigerte Atmungstätigkeit zur Folge. Die Binnenluft im Innern der Bambusa-Internodien untersuchte KAÉRIYAMA (8). Ihr CO_2-Gehalt war in den unteren Stammteilen größer als in den oberen und bei jungen Pflanzen größer als bei alten. Die unteren Internodien junger Pflanzen enthielten Luft von 11,5% CO_2-Gehalt, die oberen Internodien älterer Pflanzen nur 2,7%.

---

1) E. AUBERT, Rev. gén. Bot., *4*, Nr. 41 (1892). Rech. physiol. sur les plantes grass. Thèse, Paris 1892, IIme partie, p. 54. — 2) FREYBERG, Landw. Vers.stat., (1879), p. 463. — 3) MOLLIARD, Compt. rend., *154*, 68 (1911). — 4) CORENWINDER, Ebenda, *57*, 266 (1863). — 5) J. BORODIN, Sitz.ber. bot. Sekt. Petersburger Naturf. Ges., 20. Mai 1880. Untersuch. üb. d. Pfl.atm., I. Petersburg 1881; Bot. Zentr., *58*, 374 (1894). — 6) MANGIN, Bull. Soc. Bot., *33*, 185 (1886). — 7) S. SIMON, Jahrb. wiss. Bot., *43*, 1 (1906). — 8) N. KAÉRIYAMA, Bot. Mag. Tokyo, *19*, 61 (1905).

Die Blütenatmung wurde gleichfalls schon durch SAUSSURE (1) untersucht. Von ihrer Energie legt die leicht meßbare Temperaturerhöhung im Innern eines Haufens abgeschnittener Blüten Zeugnis ab. Während der eigentlichen Blütezeit fand SAUSSURE die höchste Atmungsintensität; männliche Blüten atmeten intensiver als die weiblichen, und die Sexualorgane stärker als die Blütenhüllen. Daß Griffel und Staubblätter den größten Sauerstoffkonsum aufweisen, bestätigte CAHOURS (2). Auch die CO_2-Abscheidung durch diese Organe ist am stärksten, und das Verhältnis der ausgeschiedenen CO_2 zum aufgenommenen Sauerstoff stellt sich nicht immer gleich. CURTEL (3) fand, daß die Blütenhüllen immer etwas weniger CO_2 abgeben als sie O_2 aufnehmen. Die Gesamtintensität der Atmung übertrifft jene der Blätter. Nach den letzten Untersuchungen von MAIGE (4) ist die Intensität der Atmung beim Aufblühen in der Regel am größten, und es findet bis zum Welken eine Abnahme statt. Nur in der kleineren Anzahl der untersuchten Fälle stieg die Atmungstätigkeit vom Knospenzustand bis zur völligen Ausbildung der Blüte an. Das Pistill atmete meist stärker als die Staubblätter, und hatte einen größeren Atmungsquotienten als die letzteren. Die Antheren atmeten stärker als die Filamente. Nach der erfolgten Bestäubung tritt nach WHITE (5) in der Atmung des Gynaeceums eine starke Erhöhung ein, die bei Pelargonium bis zum 5,8fachen Betrage geht. Der respiratorische Quotient war stets kleiner als 1. Angaben über die Atmung von Pollenschläuchen finden sich bei MANGIN (6).

Die Atmung von Früchten wurde seit SAUSSURE (7) von zahlreichen Autoren, wie FRÉMY, CAHOURS (8), LASKOWSKY (9), CHATIN, GUIGNET, BERTHELOT an verschiedenen Objekten näher untersucht. Nach den vorhandenen Angaben ist sowohl beim Reifen der Früchte als auch bei reifen fleischigen Früchten, wie Äpfeln, Orangen, Zitronen, Granatäpfeln, das Volum des aufgenommenen Sauerstoffes ungefähr gleich dem Volum der abgegebenen Kohlensäure. Daß die in reifen Früchten vorhandene Binnenluft, wie LIVACHE (10) behauptet hatte, kohlensäurefrei sei, haben neuere Beobachtungen nicht bestätigt. Nach LUMIA (11), der die Binnenluft unreifer Feigen prüfte, NEGRI (12), der die Binnenluft der Kapseln von Gomphocarpus untersuchte und nach MALAQUIN (13), der die in Colutea-Hülsen eingeschlossene Luft analysierte, kann man annehmen, daß die

Binnenluft unreifer Feigen	5,25 % CO_2	17,914 % O_2 und	76,834 % N_2
Luft aus reifen Gomphocarpusfrüchten	3,48 % CO_2	23,15 % O_2 und	73,37 % N_2
Luft aus unreifen Früchten von Gomphocarpus . .	9,88 % CO_2	16,59 % O_2 und	73,53 % N_2
Luft aus Coluteahülsen . .	6,9 % CO_2	14,3 % O_2 und	87,5 % N_2

enthält.

---

1) SAUSSURE, Ann. Chim. et Phys. (2), *21*, 279 (1822). — 2) CAHOURS, Compt. rend., *51*, 496 (1864). — 3) G. CURTEL, Ebenda, *111*, 539 (1890). MOISSAN, Ann. Sci. Nat., *7*, 282 (1878). — 4) A. MAIGE, Compt. rend., *142*, 104 (1906); Rev. gén. Bot., *19*, 9 (1907). Mme. G. MAIGE, Ebenda, *21*, 32 (1909). — 5) J. WHITE, Ann. of Bot., *21*, 487 (1907). — 6) MANGIN, Bull. Soc. Bot., *33*, 337 (1886). — 7) SAUSSURE, Ann. Chim. et Phys. (2), *19*, 163 u. 338 (1821). — 8) CAHOURS, Compt. rend., *51*, 496 (1864). — 9) SABANIN u. LASKOWSKY, Landw. Vers.stat., *21*, 195 (1878). — 10) LIVACHE, Ann. Chim. et Phys. (5), *12*, 429 (1877). — 11) LUMIA, Nuov. Giorn. Bot., *21*, 317 (1889). — 12) G. DE NEGRI, Malpighia, 5, 428 (1891). — 13) P. MALAQUIN, Bull. Sci. Pharm., *17*, 75 (1910). Zur Biologie der Blähfrüchte oder Pneumatocarpien: O. BAUMGÄRTEL, Sitz.ber. Wien. Ak. math.nat. Kl., Abt. I, *126*, 13 (1917).

Bei der Feige enthalten reife Früchte ebenfalls weniger CO_2 in der Binnenluft. Im Innern der hohlen Frucht von Cucurbita maxima fand DEVAUX (1) folgende Zusammensetzung der Luft: 2,52% CO_2, 18,29% O und 79,19% N; ganz ähnlich auch bei Cucurbita melanosperma. Es ist demnach die Sauerstoffverarmung der Luft im Innern dieser massiven Gewebekörper nicht bedeutend zu nennen. Der Kohlensäuregehalt ist jedoch kein geringer. DEVAUX (2) hat auch eingehend die Modalitäten des Gasaustausches der Früchte dargelegt, und den Anteil der Diffusion gelöster Gase aus den Geweben sowie den Anteil der Poren in den Fruchthüllen an einem direkten Gausaustausche zu bestimmen gesucht. Nach diesem Forscher ist der Gasdruck im Innern der Früchte meist verschieden vom äußeren Luftdruck, bald größer, bald kleiner, doch ohne bedeutende Differenz. Auch in den Hülsen von Colutea steht das Gas unter geringerem Druck.

Ruhende Samen zeigen gleichfalls Atmung, wenn auch in sehr geringem Ausmaße. Der Gewichtsverlust, welchen Getreidekörner beim Lagern erfahren, und welcher nach den bei SACHSSE (3) angeführten Daten in einem Jahr bei Gerste 3,0%, bei Hafer 3,5% der Samensubstanz ausmacht, ist teils auf Wasserverlust, teils auf CO_2-Abgabe zu beziehen. Während die Gerste im 1. Jahre den angeführten relativ bedeutenden Substanzverlust erfährt, verlieren die Körner in dem darauf folgenden Jahre nur 1% an Gewicht. Wissenschaftliche Versuche über diese Erscheinung stellten VAN TIEGHEM und BONNIER (4) sowie MÜNTZ (5) an, wonach Samen von Pisum, Phaseolus, Linum und Vicia nach 2jährigem Liegen unter Luftzutritt ein niedrigeres Gewicht aufweisen, dagegen keine Gewichtsabnahme erfahren, wenn sie in reiner CO_2 aufbewahrt worden waren. Im letzteren Falle waren sie aber nach 2 Jahren keimungsunfähig. Schon diese Untersuchungen deuteten auf Atmungsvorgänge in ruhenden Samen hin. MÜNTZ erkannte auch bereits, daß die Atmung von Samen sehr gesteigert wird, wenn sich der Wassergehalt um ein geringes erhöht. In Versuchen von KOLKWITZ (6) produzierten Gerstenkörner von 10—11% Wassergehalt, wie er lufttrockenen Samen entspricht, in 24 Stunden $^1/_3$ bis $1^1/_2$ mg CO_2 pro Kilogramm; man kann jedoch durch Temperaturerhöhung diese CO_2-Ausscheidung noch etwas steigern. Erhebt sich der Wassergehalt über 15%, so nimmt die Atmung rapid zu, so daß 1 kg Gerste bei 33% Wassergehalt schon 2000 mg CO_2 binnen 24 Stunden ausscheidet. Auch scheiden grob zerkleinerte Gerstenkörner stärker CO_2 aus als intakte; ob hierbei die vergrößerte Oberfläche oder der Wundreiz eine Rolle spielt, blieb unbestimmt (7). Die Versuche von DEMOUSSY (8) bewiesen in Übereinstimmung mit diesen Erfahrungen, daß ein geringer Feuchtigkeitsgehalt der umgebenden Luft in der Regel hinreicht, um die Konservierung der Samen bedeutend herabzusetzen. Die Arbeiten von BECQUEREL (9) mahnen zur Vorsicht, wenn man aus der Tatsache der CO_2-Abscheidung allein auf eine Atmung und ein Fortbestehen des Lebens der Samen schließt, indem manche Samenschalen, wie jene von Ricinus, für sich isoliert viel mehr CO_2 produzieren als der entrindete Samen-

---

1) H. DEVAUX, Rev. gén. Bot., *3*, 49 (1891). — 2) DEVAUX, Ann. Sci. Nat. (7), *14*, 297 (1891). — 3) R. SACHSSE, Agrikult.chem., p. 489. — 4) VAN TIEGHEM u. BONNIER, Compt. rend. (1882), p. 25. — 5) MUNTZ, Ebenda, *92*, 97 u. 137 (1881). — 6) KOLKWITZ, Ber. bot. Ges., *19*, 285 (1901). QVAM, Biochem. Zentr., 1904, Ref. Nr. 1121. — 7) Über den Oberflächeneinfluß auch J. F. HOFFMANN, Journ. f. Landwirtsch., *64*, 289 (1917). — 8) E. DEMOUSSY, Compt. rend., *145*, 1194 (1907). — 9) P. BECQUEREL, Ebenda, *138*, 1347 (1904); *143*, 974, 1177 (1906). Ann. Sci. Nat. (9), *5*, 193 (1907).

kern. Becquerel meint, daß Oxydationen am toten Material hierbei sehr stark mitspielen, und führt Versuche an, in denen sogar durch Erhitzen getötete Weizenkörner mehr CO_2 abgaben und Sauerstoff banden, als lebende Kontrollproben. Die beobachtete Veränderlichkeit des Quotienten CO_2/O_2 könnte allerdings mit der verschiedenen Zurückhaltung der beiden Gase in den Geweben zusammenhängen. Besonders weitgehend muß der Gaswechsel bei jenen Samen herabgesetzt sein, die, wie viele Leguminosen, eine sehr harte dicke Samenschale haben, und deren Verhalten durch Gola (1) und Becquerel geprüft wurde. Es ist bezeichnend, daß gerade solche Samen sich durch eine überaus große Haltbarkeit der Keimkraft auszeichnen, was für die Bedeutung der Testa als Luftabschluß spricht. Laurent (2) erfuhr, daß sich Fettsamen im luftleeren Raume sehr gut konservieren lassen.

Um sehr kleine CO_2-Mengen bei der Atmung ruhender Samen nachzuweisen, wird man sich mit Vorteil eines von Tashiro (3) vorgeschlagenen Prinzips bedienen, welches darin besteht, daß man bei einem Tropfen einer Barytlauge von bekanntem Gehalt die kleinste Menge reinen CO_2 bestimmt, welche eben noch eine Trübung der Tropfenoberfläche erzeugt, und dann bei dem zu untersuchenden Gase das kleinste Volum ausfindig macht, welches die gleiche Reaktion ergibt. Jauerka (4) ließ durch ein die Samen enthaltendes Gefäß solange Luft durchstreichen, bis eine hinter dem Gefäße angebrachte, durch Phenolphthalein eben rosa gefärbte verdünnte Alkalilösung eben entfärbt war. Allerdings läßt sich die letztere Methode nur bei quellenden Samen mit bereits stärker gewordener Atmung gebrauchen, da man von dem Samenmaterial nicht solche Mengen in das Versuchsgefäß einschließen kann, als daß auch bei lufttrockenen Samen die CO_2-Bildung nachzuweisen wäre. Wie lange es bei lufttrockenen Samen dauert, ehe meßbare CO_2-Mengen entwickelt sind, geht auch aus den Versuchen von Qvam (5) an Avena hervor, wo 2,8 kg Körner von 9,2% Wassergehalt in 4 Monaten successive 0,12, dann 0,07, dann 0,08 und 0,10 g CO_2 abgaben, und erst bei 18,6% Wassergehalt in den 4 aufeinanderfolgenden Monaten der Beobachtung 12,46, dann 8,57, dann 6,36 und 4,41 g CO_2 lieferten. Die Atmung ruhender Gerste soll bei eiweißreichen Sorten kräftiger sein, während die Korngröße ohne Einfluß ist (6). Die Keimfähigkeit der Samen hängt nach Hausmann (7) mit deren CO_2-Abgabe nicht direkt zusammen.

Die energische Atmung keimender Samen ist seit Beginn des 19. Jahrhunderts außerordentlich oft untersucht worden. Wir behalten uns vor, die ausführliche Besprechung derselben an die Darlegungen der Beziehungen zwischen Atmung und Vegetationsgang zu knüpfen. Über die Intensität der Keimlingsatmung gab schon Saussure (8) einige Zahlen. 1 g Samen war 24 Stunden in Wasser ohne Luftzutritt gelegen. In einen 250 ccm fassenden Luftraum gebracht, zeigten die Samen folgenden Gasaustausch:

Cannabis sativa	bei 22° C	in 43 Stdn.	19,7 ccm O_2	aufgenommen u.	13,26 ccm CO_2 abgegeben
Brassica Napus	„ 21,5° C	„ 42 „	31,4 „ O_2	„	„ 24,39 „ CO_2 „
Madia sativa .	„ 13,0° C	„ 72 „	15,83 „ O_2	„	„ 11,94 „ CO_2 „

1) G. Gola, Accad. Reale Sci. Torino (2), *55*, 237 (1905), ebenda 1906; Mattirolo u. Buscalioni, Malpighia, *4*, H. VII (1890). — 2) E. Laurent, Compt. rend., *135*, 1091 (1902). — 3) S. Tashiro, Amer. Journ. of. Physiol., *32*, 137 (1913). — 4) O. Jauerka, Beitr. z. Biol. d. Pfl., *11*, 193 (1912). Kritischer, mit Rücksicht auf mögliche Pufferwirkungen, ging Osterhout, Journ. Biol. Chem., *35*, p. 237 (1918) zu Werke. — 5) O. Qvam, Jahresber. Ver. angew. Bot. f. 1906, p. 70 (1907). — 6) J. F. Hoffmann u. S. Sokolowski, Woch.schr. Brau., *27*, 469 (1910). — 7) O. K. Hausmann u. Iwanissowa, Bull. Jard. Imp. St. Pétersb., *9*, 97 (1906). — 8) Saussure, Frorieps Notizen, *24*, Nr. 16 (1842).

Über die Atmung des Malzes auf der Tenne sind Untersuchungen von SCHÜTT (1) vorhanden. BURLAKOW (2) hat bei Weizen die Atmungsintensität des Embryos mit jener des Endosperms verglichen; der erstere atmete im Keimungsbeginn 20mal so intensiv wie das Endosperm. Ähnlich fand STOWARD (3) die Atmung des Embryos bei Hordeum pro Gramm Frischgewicht 17mal so stark wie die Endospermatmung, was sich jedoch, da die Masse des Endosperms jene des Embryos 17mal übertrifft, im Totaleffekte nicht äußert. Bei Mais atmete der Embryo nur 6mal so intensiv wie das Endosperm. Keimende Gerste zeigt mit Zunahme von Korngröße und Eiweißgehalt bei verschiedenen Sorten steigende Atmung (4). Das Sterilisieren der Körner setzte die Atmung herab. Bei der Keimung des Weizens werden nach WASNIEWSKI (5) etwa 72% der Reserve-Stärke veratmet. Oberhalb des Temperaturoptimums ist die Atmung weniger ökonomisch und verbraucht 82% der Stärke.

Über den Fortgang der Atmung bei der Samenreifung geben Beobachtungen von APPLEMAN (6) an weichem süßem Mais Aufschluß. Die anfangs intensive Respiration fällt rapid ab während der Lagerung und Reifevollendung.

Es ist zweckmäßig, Atmungsapparate mit Vorrichtungen zur Konstanthaltung der Zusammensetzung der Luft im Keimlingsrezipienten zu verwenden. Derartige Vorrichtungen sind mehrfach beschrieben worden, z. B. von GODLEWSKI (7). Speziell für Versuche mit Malz ist ein Atmungsapparat von O. REINKE (8) konstruiert. ARSONVAL (9) gab eine Vorrichtung an, welche eine Aufzeichnung der ausgeschiedenen CO_2 durch Registrierapparate zuläßt.

Wurzeln und unterirdische Speicherorgane wurden seit SAUSSURE von zahlreichen Forschern hinsichtlich ihrer Atmung näher untersucht. Wurzeln atmen unter günstigen Bedingungen sehr lebhaft. Die Keimwurzeln von Vicia Faba erlitten in Versuchen von PALLADIN (10) in 20 Stunden einen Trockensubstanzverlust von 4,6% durch Sauerstoffatmung. Die Bodendurchlüftung ist selbstredend von größtem Einfluß auf Atmung und Wachstum der Erdwurzeln (11). Eingehende Untersuchungen über den Gang der CO_2-Ausscheidung durch Maiswurzeln die in Nährlösungen gezogen wurden, finden sich bei DÉHÉRAIN und VESQUE (12), sowie bei SAIKEWICZ, wo auch die älteren Arbeiten über Wurzelatmung zusammengestellt sind. Bei Tage soll nach den Mitteilungen von CAUVET (13) und SAIKEWICZ (14) die CO_2-Produktion der Wurzeln bedeutender sein als nachts. Besonders die Wurzel der Zuckerrübe ist öfters eingehend untersucht worden. Während des Aufbewahrens der Wurzeln dauert, wie schon HEINTZ (15)

---

1) F. SCHÜTT, Chem. Zentr. (1888), I, 184. — 2) BURLAKOW, Arb. Naturf. Ges. Charkow, *31*, Beilage p. 1 (1897). — 3) F. STOWARD, Ann. of Bot., *22*, 415 (1908). — 4) B. ABRAHAMSON, Woch.schr. Brau., *27*, 589 (1910). Dissert. Berlin 1910. — 5) WASNIEWSKI, Bull. int. Acad. Cacovie, Sér. B, Jahrg. 1914, p. 615 (1917). — 6) APPLEMAN u. ARTHUR, Journ. Agr. Res., *17*, Nr. 4 (1919). Amer. Journ. of Bot., *5*, 207 (1918). — 7) E. GODLEWSKI, Bot. Ztg. (1882), p. 803. HANRIOT u. RICHET, Compt. rend., *104*, 435 (1887). — 8) O. REINKE, Ztsch. Spirit. Ind. *24*, 109 (1901). — 9) A. D'ARSONVAL, Soc. Biol. (1886), p. 161. — 10) PALLADIN, Ber. bot. Ges., *4*, 322 (1886); Bull. Soc. Imp. Natur. Moscou, *62*, 127 (1886). — 11) Hierzu W. A. CANNON, Amer. Journ. of Bot., *2*, 211 (1916). Zur Methodik der Untersuchung der Wurzelatmung: A. ERNEST ref. Zentr. f. Biochem., *18*, 50 (1914). — 12) P. DÉHÉRAIN u. VESQUE, Ann. Sci. Nat. (6), *3*, 327 (1876). SAIKEWICZ, Just Jahresber. 1877, p. 722. NOBBE, Landw. Vers.stat., *7*, 451 (1865). — 13) CAUVET, Bull. Soc. Bot., *27*, 113 (1880). — 14) A. SAIKEWICZ, Annal. Agron., *7*, 476 (1882). — 15) A. HEINTZ, Just Jahresber. (1873), 358.

fand, die Respiration unter Verbrauch von Zucker fort, so daß eine Miete von 50000 kg Rüben bei 10° C binnen 2monatlicher Lagerung rund 1%, d. h. 500 kg Zucker nach den Berechnungen dieses Autors verlieren würde. Die letzten Arbeiten von STROHMER (1) über diesen Gegenstand haben gezeigt, daß man, den theoretischen Voraussetzungen entsprechend, die Atmung der Rüben auf ein Minimum herabsetzen kann, wenn man die möglichst unverletzten Wurzeln bei etwa 0° und geringem Luftzutritt lagern läßt. Aufheben läßt sich natürlich die Wurzelatmung unter keinen Verhältnissen.

Von den unterirdischen Speicherorganen ist die Kartoffelknolle hinsichtlich ihrer Atmung am besten bekannt. MÜLLER-THURGAU (2) führt den interessanten Nachweis, daß die Atmungsintensität der mit dem Stock zusammenhängenden reifenden Knollen bedeutend höher ist, als die Atmungsgröße abgetrennter Knollen. Nach Durchschneiden der Verbindung mit der Mutterpflanze sinkt die Atmung einige Tage hindurch allmählich ab, und bleibt schließlich bei einer Intensität stehen, welche während der Ruheperiode der Knollen beibehalten wird. Gegen das Ende der Ruhezeit steigt die Atmungsintensität wieder an. Über den Mechanismus des Gasaustausches und die Beschaffenheit der Innenatmosphäre von atmenden Kartoffelknollen besitzen wir Angaben von DEVAUX (3). Auch im Innern der Knollen ist die Binnenluft noch so reich an Sauerstoff, daß keine Alteration der Atmungstätigkeit durch Sauerstoffmangel anzunehmen ist. Der CO_2-Gehalt kann allerdings, ebenso im Holze nach BOEHM (4) in diesen Organen bedeutend zunehmen. Für die Knollen von Ipomoea Batatas verfolgten HASSELBRING und HAWKINS (5) besonders die Beziehungen zwischen Atmungsaktivität und Zuckergehalt.

Chlorophyllfreie Phanerogamen wurden bezüglich ihrer Atmung von LORY (6) für Orobanche, Lathraea und Neottia untersucht, sowie durch CHATIN (7) für Cytinus Hypocistis. Die genannten Parasiten und Saprophyten atmen sehr energisch. Die blütentragenden Stengel von Monotropa fand DETMER (8) jedoch von schwacher Atmungstätigkeit.

Über die Atmung der Moose berichtete schon GRISCHOW, in neuerer Zeit BONNIER und MANGIN, sowie JÖNSSON (9). Die spezifischen Differenzen hinsichtlich der Intensität der Atmung sind nach den Angaben des letztgenannten Autors bei den Moosen ziemlich bedeutend. Für 1 kg Trockensubstanz produzierten in 10 Stunden an CO_2 in Kubikzentimeter:

Sphagnum cuspidatum, Wasserform . . .	13,7	ccm
Fontinalis antipyretica	10,5	,,
Hypnum cupressiforme	7,4	,,
Fissidens taxifolius	3,0	,,

Nach BOAS (10) vermag eine ganze Reihe von Waldmoosen auch unter Wasser gut zu atmen und zu wachsen.

---

1) F. STROHMER, Österr. Ztsch. Zuck.Ind., *31*, 933 (1903); *32*, 1 (1903). — 2) MÜLLER-THURGAU, Landw. Jahrb., *14*, 851 (1885). Auch VÖCHTING, Bot. Ztg. (1902), I, 91. J. T. HOFFMANN u. SOKOLOWSKI, Ztsch. Spirit. Ind., *33*, 391 (1910). — 3) DEVAUX, Bull. Soc. Bot., *37*, 257 u. 272 (1890). — 4) J. BOEHM, Landw. Vers.stat., *21*, 373 (1878). — 5) H. HASSELBRING u. L. A. HAWKINS, Journ. Agric. Research, Washington, *5*, 509 (1915). — 6) CH. LORY, Ann. Sci. Nat., *8*, 158 (1847). — 7) CHATIN, Compt. rend., *57*, 553 (1863). — 8) DETMER, Jenaische Ges. Med. u. Nat.wiss., 18. Nov. 1881. — 9) B. JÖNSSON, Compt. rend., *132*, (1896); *119*, 440 (1894). — 10) F. BOAS, Hedwigia, *54*, 14 (1913).

Bezüglich der Atmung von Farnprothallien sind in einer Arbeit von PERRIN (1) einige Daten enthalten.

Versuche über Atmung bei Algen stellten BONNIER und MANGIN (2) für die Fucacee Pelvetia canaliculata sowie für Nostoc im feuchten Raume an, und fanden, daß die Relation CO_2/O_2 bis unter 0,5 herabgehen kann. Die Arbeit von LOVÉN (3) betrifft verschiedene marine Florideen, Phaeophyceen und Grünalgen, die in ihrem natürlichen Medium untersucht wurden, unter analytischer Bestimmung des Gehaltes des Seewassers an O_2 und CO_2 zu Beginn und zu Ende des Versuches. SCHLOESING (4) stellte Atmungsversuche mit Cystococcus humicola, Scenedesmus acutus und Ulothrix zonata an, und PALLADIN (5) verdankt man eine Studie über die Atmung von Reinkulturen des einzelligen Chlorothecium saccharophilum. Nach Sauerstoffentzug überwog hier anfänglich die Kohlensäureausscheidung über den Sauerstoffverbrauch. Die Atmungsintensität auf die Trockensubstanz des Objektes bezogen, läßt sich aus PALLADINs Versuchen nicht berechnen. Bei Fadenalgen des Süßwassers geht im allgemeinen die Atmungsaktivität parallel mit dem Lichtanspruch, wie aus Angaben von PLAETZER (6) hervorgeht; nach Verdunklung sinkt die Atmung meist am 1. Tage, nur bei Spirogyra ließ sich (wohl infolge der nachts stattfindenden Zellteilung) ein Anstieg beobachten. KYLIN (7), der mit Hilfe des THUNBERGschen Mikrorespirometers die Atmung einiger Meeresalgen maß, gibt folgende Zahlen:

Fucus vesiculosus nahm pro 1 kg Frischgewicht und Stunde 253 ccm O_2 auf und gab 197 ccm CO_2 ab. Der respiratorische Quotient war 0,78. Fucus serratus hatte eine Sauerstoffaufnahme von 141 ccm und eine CO_2-Produktion von 107 ccm. Der Atmungsquotient war 0,74. Ascophyllum nodosum ergab 93,7 ccm O_2 und 75,4 ccm CO_2 mit einem Quotienten 0,80. Chondrus crispus endlich ergab 139 ccm O_2 und 113 ccm CO_2, mit dem Quotienten 0,81. Im Vergleiche dazu schied Taraxacum officinale von der oberen Hälfte eines Blattes 461 ccm CO_2 aus und nahm 485 ccm O_2 auf, was einem Quotienten von 0,95 entspricht. Nach PANTANELLI (8) ist die mittlere Atmungsenergie der Algen sehr verschieden, bei den Dictyotales gering. Der Atmungsquotient hängt vom Sauerstoffreichtum des Wassers ab, und wird um so kleiner, je O-reicher das Wasser ist, da die CO_2-Abgabe ungefähr gleichbleibt, während die Sauerstoffaufnahme steigt. KNIEP (9) und HARDER (10), die sehr reichhaltige weitere Beiträge zur Kenntnis der Algenatmung geliefert haben, fanden den Atmungsquotienten bei Braun- und Rotalgen sehr nahe an 1. Die relativ schwache Atmung der großen Meeresalgen erklärt nach KNIEP vielleicht das Fehlen eines ausgebildeten Interzellularsystems. Lebensstadium und Standort spielen naturgemäß eine Rolle bei der Atmungsintensität. Bei Nereocystis wurden die Pneumatocysten in ihrer Bedeutung für den respiratorischen Gaswechsel durch ZELLER und NEIKIRK (11) untersucht; besonders der CO_2-Gehalt der eingeschlossenen Luft zeigt starke Schwankungen zwischen Tag und Nacht (2,21 %).

---

1) G. PERRIN, Thèse, Paris 1908. — 2) BONNIER u. MANGIN, Ann. Sci. Nat., *19*, 217 (1884). — 3) HEDVIG LOVÉN, Svensk. Vet. Ak. Stockholm 1891. — 4) TH. SCHLOESING f., Compt. rend., *117*, 813 (1894). — 5) W. PALLADIN, Zentr. Bakt., II, *11*, 146 (1903). L. PETRASCHEVSKY, Ber. bot. Ges., *22*, 323 (1904). Vgl. auch F. OLTMANNS Morphol. u. Biol. d. Algen, *2*, 143 (1905). — 6) H. PLAETZER, Verh. phys.med. Ges. Würzburg, *45*, Nr. 2 (1917). — 7) H. KYLIN, Arkiv f. Botanik, *11*, Nr. 2 (1911). Zur Methodik der CO_2-Bestimmung: J. F. MC CLENDON, Journ. Biol. Chem., *30*, 259 (1917). — 8) E. PANTANELLI, Ber. bot. Ges., *32*, 488, 547 (1914). — 9) H. KNIEP, Internat. Rev. f. d. ges. Hydrobiol., *7*, 1 (1914). — 10) R. HARDER, Jahrb. wiss. Bot., *56*, 254 (1915). — 11) S. M. ZELLER u. A. NEIKIRK, Puget Sound Marine Stat. Publ. I, Nr. 5, p. 25 (1915).

Interessant sind die bei Coelastrum gefundenen Wirkungen des Sauerstoffgehaltes im Medium auf die Ausbildung von Coenobien (1). Für Versuche an niederen Algen wird auch die für die Atmung der Protozoen ausgearbeitete Methodik von Wichtigkeit sein, über welche man in den Arbeiten von BARRATT und PÜTTER (2) nähere Angaben finden wird. Hier ist am besten bei allen Objekten, welche in Analysenpipetten Platz finden, das von THUNBERG (3) angegebene Mikrorespirometer anzuwenden. In Meerwasser ist die direkte titrimetrische CO_2-Bestimmung unmöglich (4).

Die Atmung der Flechten wurde von GRISCHOW 1819 entdeckt. 1875 untersuchte GODLEWSKI (5) die Atmung von Borrera (Physcia) ciliaris im Dunkeln, und fand, daß diese Flechte bei 17° C binnen 24 Stunden ein dem eigenen Volum gleiches Volum Sauerstoff konsumiert. In eingehender Weise untersuchte JUMELLE (6) die Atmung bei verschiedenen Flechtenarten.

Die Sauerstoffatmung der Pilze war bereits INGEN-HOUSZ wohlbekannt, doch scheinen quantitative Versuche hierüber erst von GRISCHOW angestellt worden zu sein, welcher eine Reihe von Hutpilzen hinsichtlich ihrer O_2-Aufnahme und CO_2-Produktion im Licht und Dunkel untersuchte (7). Weitere größere Untersuchungsreihen rühren von MARCET (8) her, welcher auch die Atmung der Pilze in reinem Sauerstoff und reinem Stickstoffgas untersuchte. Viele Arbeiten über Atmung der Pilze beziehen sich auf das Verhältnis zu Nahrung, Temperatur und Licht, und sind erst im folgenden Paragraphen gelegentlich der Würdigung des Einflusses dieser Faktoren auf die Sauerstoffatmung näher berührt. Die Atmung der Schimmelpilze hat wohl zuerst PASTEUR (9) untersucht. In neuerer Zeit haben sich DIAKONOW (10) und viele andere Forscher mit diesem Gegenstande befaßt. Für die Atmung der Hefe waren die Arbeiten PASTEURS, ferner diejenigen von SCHUETZENBERGER grundlegend. Die höheren Pilze, wie verschiedene Agaricineen und Polyporeen, wurden besonders durch BONNIER und MANGIN (11) in geeigneten Apparaten auf ihren Atmungsgaswechsel hin untersucht. Die Relation CO_2/O_2 war für die einzelnen Arten verschieden, doch stets kleiner als 1. Von der Temperatur war dieser Quotient unabhängig. Anders scheint es bei der Atmung der Hefe zu sein, die daraufhin durch GRÉHAUT und QUINQUAUD (12) geprüft worden ist. Diese Autoren, welche mit früheren Angaben von PAUMÉS (13) nicht übereinstimmen, geben folgende Zahlen für den Atmungsgaswechsel der Hefe:

Temperatur	Versuchsdauer	O_2	CO_2	CO_2/O_2
0 °	60 Minuten	2,4 ccm	2,1 ccm	0,87
9,7°	66 ,,	5,3 ,,	3,4 ,,	0,64
13,8°	30 ,,	2,4 ,,	2,6 ,,	1,06

---

1) TSCHARNA RAYSS, Thèse de Genève. Bern 1915. — 2) J. O. W. BARRATT, Ztsch. allg. Physiol., *5*, 66 (1905). PÜTTER, Ebenda, p. 567. — 3) T. THUNBERG, Skand. Arch. Physiol., *17*, 74 (1906). — 4) Vgl. S. MORGULIS u. E. W. FULLER, Journ. Biol. Chem., *24*, 31 (1916). — 5) E. GODLEWSKI, Justs Jahresber. (1875), 883. — 6) H. JUMELLE, Rev. gén. bot., *4*, 112 (1892). Compt. rend., *113*, 920 (1891). — 7) Vgl. GRISCHOW, l. c. (1819), p. 161. — 8) F. MARCET, Ann. Chim. et Phys. (2), *58*, 407 (1835). — 9) PASTEUR, Flora (1863), p. 9. — 10) DIAKONOW, Ber. bot. Ges., *4*, 2 (1886). Vgl. W. BENECKE in Lafars Handb. d. techn. Mykologie, I, 310 (1907). — 11) BONNIER u. MANGIN, Ann. Sci. Nat., *17*, 210 (1884). — 12) GRÉHAUT u. QUINQUAUD, Compt. rend., *106*, 609 (1888). — 13) PAUMÉS, Justs Jahresber. 1884, I, 92.

Temperatur	Versuchsdauer	O_2	CO_2	CO_2/O_2
17,0°	30 Minuten	3,0 ccm	3,2 ccm	1,05
19,5°	30 ,,	2,8 ,,	3,9 ,,	1,4
21,0°	30 ,,	3,8 ,,	6,0 ,,	1,5
26,0°	30 ,,	3,1 ,,	5,8 ,,	1,9
27,6°	30 ,,	4,1 ,,	9,6 ,,	2,3
30,3°	30 ,,	3,9 ,,	9,4 ,,	2,4
36,0°	30 ,,	4,0 ,,	9,6 ,,	2,4
40,0°	15 ,,	3,5 ,,	11,2 ,,	3,2
46,3°	30 ,,	4,9 ,,	22,3 ,,	4,5

Hier ist also das Verhältnis der ausgeschiedenen CO_2-Menge zum aufgenommenen Sauerstoff veränderlich, und nimmt mit der steigenden Temperatur allmählich zu. Die nähere Würdigung dieser Erfahrung gehört in die folgenden Darlegungen.

Auch auf den Atmungsgaswechsel der Bacterien wird noch gelegentlich der Ausführungen über Abhängigkeit der Atmung von äußeren Faktoren und anderen Anlässen in den weiteren Paragraphen zurückzukommen sein. Die ersten Untersuchungen über Atmung von Bacterien stammen von Hatton (**1**) und von Liborius (**2**). Der letztgenannte Forscher machte zuerst die seither allgemein gebräuchliche Unterscheidung der „obligat" und „fakultativ" sauerstoffbedürftigen Formen.

Lübbert (**3**) stellte Untersuchungen über die Atmung des Staphylococcus pyogenes aureus an, Schittenhelm und Schröter (**4**) für Bacterium coli commune. Auf coli, nebst typhi und Bact. Welchii beziehen sich ferner Untersuchungen von Keyess und Gillespie (**5**) über den bacteriellen Gaswechsel. Bei coli auf Dextrosepepton beträgt der Quotient CO_2/O_2 1,31, auf Lactatdextrose aber 1,0. Der respiratorische Quotient ist bei coli und Welchii verschieden; bei ersterem ändert er sich mit dem wechselnden Sauerstoffdruck, bei Welchii sind wenig Unterschiede. A. Müller (**6**) fand das Sauerstoffbedürfnis des Bac. fluorescens liquefaciens 6mal so groß wie bei coli. Dabei ist zu beachten, daß zum Beginne des Wachstums etwa die 10fache Sauerstoffkonzentration erforderlich ist, als später zur Erhaltung des Wachstums. Das Sauerstoffbedürfnis verschiedener aerober Bacterien wurde durch Moore und Williams (**7**) verfolgt. Bact. coli, typhi und diphtheriae zeigten wenig Unterschied bei Gegenwart verschiedener Sauerstoffmengen; der Staphylococcus aureus, ebenso citreus, albus und Bac. dysenteriae gediehen gut in Luft, nicht aber in Sauerstoff. Tuberkelbazillen konnten bereits in 80—90% O_2 nicht mehr gedeihen. Infolge des Sauerstoffbedarfes befinden sich in der Nähe der Oberfläche fließender Gewässer weit mehr Bacterien als in den tieferen Wasserschichten (**8**). Mit der Bestimmung der Atmungstätigkeit von Bodenbacterien hat sich Stoklasa (**9**) eingehend befaßt. Eine Reihe von Arbeiten, zuerst jene Hesses (**10**), beleuchtete die

---

1) F. Hatton, Journ. Chem. Soc., *39*, 247 (1881). — **2**) P. Liborius, Ztsch. f. Hyg., *1*, 115 (1886). — **3**) Lübbert, Biolog. Spaltpilzuntersuchungen (1886), p. 38. — **4**) A. Schittenhelm u. F. Schröter, Zentr. Bakt., I, *35*, 146 (1903). — **5**) Fr. G. Keyes u. L. J. Gillespie, Journ. Biol. Chem., *13*, 291 u. 305 (1912); auch C. A. Herter u. H. C. Ward, Ebenda, *1*, 415 (1906). — **6**) A. Müller, Arbeit. kais. Ges.amt, *38*, 294 (1911). — **7**) B. Moore u. R. St. Williams, Biochem. Journ., *4*, 177 (1909). Kohlensäurebestimmung mit einem selbstregistrierenden Spirometer: A. Fischer, Journ. of Exp. Med., *28*, 529 (1918). — **8**) M. Rothermundt, Arch. Hyg., *65*, 148 (1908). — **9**) J. Stoklasa, Ztsch. landw. Vers.wes. Österr., *14*, 1243 (1911). — **10**) W. Hesse, Ztsch. Hyg., *15*, 17 (1893).

Beziehung zwischen Atmungsgröße und Zellvermehrung in Bacterienkulturen. Sowohl in den Untersuchungen RIEMERS (1) an pyogenes aureus als in der Arbeit von BUTJAGIN (2) stellte es sich heraus, daß die Maxima des Gaswechsels und des Wachstums nicht zusammenfallen und die Atmung nicht in dem Maße ansteigt, wie die Zellenzahl. Auch an die interessanten Beobachtungen BEIJERINCKS (3) über die Atmungsfiguren bei Bacterien sei hier erinnert. Eine ausführliche Darlegung der Methodik von Atmungsuntersuchungen bei Bacterien hat STOKLASA (4) gegeben. Zur Untersuchung des Gaswechsels von Bacterien existiert ein kleiner selbstregistrierender Apparat von WEISSENBERG (5). Die gesamte calorimetrisch bestimmbare Energie in ihrem Verbrauche bei der Entwicklung von Bacterien auf bestimmten Substraten zu kontrollieren, hat TANGL (6) unternommen. Von der Atmungsintensität der nitrifizierenden Bacterien gibt es einen Begriff, daß nach MEYERHOF (7) unter optimalen Bedingungen durch Nitrobacter in 24 Stunden 4—5 g $NaNO_2$ oxydiert werden.

Wie von anderen Organismen, so wird auch von den Bacterien das Ozon an Stelle von Sauerstoff nicht in der Atmung verwendet, es wirkt vielmehr schädlich (8).

§ 5.
Atmung und Entwicklungsperiode.

A. MAYER (9) hat 1875 richtig hervorgehoben, wie wichtig es sei, den Atmungsstoffwechsel andauernd während einer längeren Entwicklungsperiode von Pflanzen und Pflanzenorganen zu verfolgen. Man hat hierbei zur Verfügung: die Feststellung des Gasaustausches oder die elementaranalytische Methode, eventuell die Calorimetrie.

Besonders geeignet zur Untersuchung derartiger Probleme ist die Keimung der Samen, die seit HUBER (10) (1801) und SAUSSURE (11) vielfältig studiert worden ist. Eine Arbeit über die Keimung von Ricinus lieferte 1865 FLEURY (12), 1872 erschienen Studien von WIESNER (13) über die Temperaturerhöhung und den Gang der CO_2-Entwicklung beim Keimen von Cannabis und anderen Objekten. Eingehend befaßte sich damit endlich SACHSSE (14) in seinen Studien über die Keimung von Pisum. Der von WOLKOFF und MAYER (15) beschriebene Atmungsapparat wurde von MAYER (16) in seinen Untersuchungen über die Keimung von Triticum verwendet, worin die „große Periode der Atmung" für Keimpflanzen mit Hilfe der Feststellung des Gasaustausches zum erstenmal bestimmt wurde. Die Intensität der Atmung steigt nach Aufnahme des Sauerstoffatmungsprozesses

---

1) RIEMER, Arch. Hyg., *71*, 131 (1909). — 2) P. W. BUTJAGIN, Zentr. Bakt., II, *27*, 215 (1910). — 3) BEIJERINCK, Zentr. Bakt., *14*, Nr. 23 (1893). — 4) J. STOKLASA, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arb.meth., *3*, 516 (1910). — 5) H. WEISSENBERG, Zentr. Bakt., II, *8*, 370 (1902). — 6) F. TANGL, Pflüg. Arch., *98*, 475 (1903). — 7) O. MEYERHOF, Pflüg. Arch., *154*, 353 (1916). — 8) Vgl. OHLMÜLLER, Arb. kais. Ges.amt, *8*, Heft 1 (1892). H. SONNTAG, Ztsch. Hyg., *8*, 95 (1890). WISSOKOWICZ, Einfluß von Ozon auf das Wachstum von Bacterien (1890) u. Bd. I, p. 193 dieses Werkes. — 9) A. MAYER, Landw. Vers.stat., *18*, 245 (1875). — 10) FR. HUBER u. SENEBIER, Mém. sur l'influence de l'air dans la germination (1801), p. 110. — 11) SAUSSURE, Mém. Soc. Phys. Genève, *6*, 557 (1833). — 12) FLEURY, Ann. Chim. et Phys. (4), *4*, 44 (1865). — 13) WIESNER, Landw. Vers.stat., *15*, 135 (1872). — 14) R. SACHSSE, Keimung von Pisum (1872). — 15) A. v. WOLKOFF u. A. MAYER, Landw. Jahrb., *3*, 481 (1874). — 16) A. MAYER, Landw. Vers.stat., *18*, 245 (1875).

sehr rasch an, verharrt einige Tage auf ihrem Maximum, und zeigt am 20. bis 21. Tage eine Neigung zum Abfall (für 22—34° C). Aus MAYERS Tabellen seien nachstehende Werte angeführt; sie entsprechen vier Keimpflanzen.

Tag	Zeit	Gasvolum ccm	Sauerstoffverbrauch absolut	Sauerstoffverbrauch stündl.	Durchschnittstemperatur	
1	9,30 Uhr	56,71	0,06	0,01	23,3° C	Quellung des Embryos bemerklich.
1	4,35 „	56,65	0,84	0,04	24,0° C	
2	9,50 „	55,81	1,40	0,05	24,1° C	Beim Herausnehmen d. Plumula 3 mm lang.
3	3,— „	54,41				
3	9,45 „	59,07	1,03	0,13	23,9° C	
3	5,50 „	58,04	2,40	0,16	24,2° C	Die Plumula war 7 mm lang, am 5. Tag kommt das erste Blatt zum Vorschein.
4	9,05 „	55,64				
Es wurde die Luft des Apparates erneut.						
4	10,10 Uhr	61,70	1,14	0,19	24,5° C	
4	5,30 „	60,56				
6	10,25 „	61,38	1,15	0,16	22,5° C	
6	5,30 „	60,23	3,00	0,20	24,2° C	Die Plumula im Durchschnitt 71 mm lang.
7	8,25 „	57,23	1,81	0,22	24,2° C	
7	4,40 „	55,42				
8	9,50 „	57,90	1,37	0,19	24,0° C	
8	5,10 „	56,53	3,22	0,20	24,2° C	Die Plumula 111 mm lang.
9	9,00 „	53,31	1,32	0,17	24,2° C	
9	4,45 „	51,99				

Nun waren die Pflanzen so groß geworden, daß sie sich nicht mehr in den Atmungsapparat einführen ließen. Für Lepidium gelangte BORODIN (1) zu ähnlichen Zahlenwerten. Bei 19—20° trat das Maximum der Atmung am Ende des 3. Versuchstages ein, und betrug bei 1,8 g Samen stündlich 0,8 mg CO_2. Bei 24° war das Maximum am Anfange des 3. Tages eingetreten mit einer stündlichen Produktion von 0,9 mg CO_2.

RISCHAWI (2) machte auf einige spezifische Differenzen in der Gestalt der Atmungskurve bei verschiedenen Pflanzen aufmerksam. Für Triticum konnten die Befunde MAYERS bestätigt werden, während bei Vicia Faba sich die Atmungsintensität von Anfang an ziemlich auf derselben Höhe während der ersten 4 Wochen der Vegetation hielt. Der hier verwendete Atmungsapparat war dem PETTENKOFERschen Apparate ähnlich.

Daß die Inhaltsstoffe des Nährgewebes keimender Samen einen wesentlichen Einfluß auf den Gang der Atmung nehmen, erfuhr schon SAUSSURE (3), dem wir den Nachweis verdanken, daß keimende Fettsamen viel mehr O_2 aufnehmen als sie CO_2 erzeugen. Eingehend befaßten sich mit dieser Frage DETMER (4), sowie GODLEWSKI (5), aus deren Arbeiten auch hervorgeht, daß später, wenn die auf Kosten des Fettes entstandenen Kohlenhydrate zur Veratmung gelangen, der Verbrauchsüberschuß an O_2 immer kleiner wird. Stärkereiche Samen aber nehmen immer etwa so viel O_2 auf als sie CO_2 ausscheiden. Auch im Reifungsprozesse fetthaltiger Samen

---

1) BORODIN, Justs Jahresber. (1875), p. 880. — 2) L. RISCHAWI, Landw. Vers.stat., *19*, 321 (1876); Just 1877, p. 721. — 3) SAUSSURE, Bibl. univers. Genève (1842), *40*, 368. — 4) W. DETMER, Keimung ölhaltiger Samen (1875). — 5) GODLEWSKI, Jahrb. wiss. Bot., *13*, Heft 3 (1882).

findet man ein erheblich kleineres Sauerstoffvolum verbraucht, als dem gleichzeitig abgeschiedenen CO_2-Volum entspricht, weil beim Übergange aus dem kohlenhydratreichen Lebensstadium in das fettreiche Stadium reichlich O-arme Substanzen gebildet werden.

Solche Versuche über Keimungsstoffwechsel sind jedoch durchaus nicht leicht in fehlerloser Weise anzustellen. In den älteren Arbeiten ist der erhebliche Einfluß von Bacterienansiedelung auf den keimenden Samen nicht beachtet worden, worauf manche hier nicht weiter berücksichtigte Angaben über Wasserstoff- und Stickstoffentwicklung im Keimungsprozesse zurückzuführen sind. Außerdem ist der Retention und Absorption von Gasen durch das Keimlingsmaterial Rechnung zu tragen; besonders CO_2 wird in erheblicher Menge durch die Gewebe zurückgehalten (**1**). Es ist selbst durch Evakuation nicht immer möglich, den absorbierten Gasanteil vollständig zu gewinnen. Überdies ist der Komplex dieser schwer eliminierbaren Quellen von Ungenauigkeiten mit der Temperatur veränderlich (**2**). Bisher ist es noch kaum gelungen, alle diese Fehler an sorgfältig ausgewähltem Material hinreichend zu beherrschen und praktisch auf ein Minimum zu reduzieren. Ein methodischer Fortschritt ist durch die von POLOWCZOW (**3**) angewendete Versuchstechnik erzielt worden, besonders hinsichtlich des Arbeitens unter Ausschluß von Bacterien und der Bestimmung kleiner Gasmengen in relativ kurzer Zeit. Die Untersuchung des Energieumsatzes durch die Feststellung der Verbrennungswärme der Keimlinge in verschiedenen Altersstadien, wie sie DOYER (**4**) an Triticum vornahm, bietet besonders bei der Untersuchung des Höhepunktes der Umwandlungen manche Vorteile. Jedoch drückt sich manches wie z. B. die Umsetzung der Reservekohlenhydrate in Zellhautgerüstsubstanzen naturgemäß in den Resultaten nicht aus. In dieser Arbeit findet sich aber auch der Gang der Wärmeproduktion in den einzelnen Keimungsstadien, deren Abhängigkeit von der Temperatur der Umgebung u. a. näher berücksichtigt.

Die Atmung von Zwiebeln während der Entwicklung der Laubtriebe wurde an Allium Cepa durch SAINT-ANDRÉ (**5**) verfolgt.

Für Blätter kontrollierten BONNIER und MANGIN (**6**) den Atmungsgaswechsel während deren Vegetationsdauer. Die Relation CO_2/O_2 war bei Hedera, Evonymus und Sarothamnus nicht konstant, sondern erreichte ihr Maximum 1 im Sommer, ihr Minimum im Winter. Die von SCHMIDT (**7**) über die Atmung wintergrüner Blätter gesammelten Erfahrungen lassen erkennen, daß der Abfall der Atmung im Winter vor allem der abnehmenden Lebenstätigkeit, nicht so sehr den durch die Ruheperiode gesetzten Verhältnissen zuzuschreiben ist. Ganz junge Blätter zeigen nicht nur intensivere Atmung, sondern haben auch einen höheren Atmungsquotienten als alte (**8**).

Atmungskurven für Zweige hat bereits BORODIN (**9**) in zahlreichen Versuchen ermittelt. Auf 1—2jährige Zweige beziehen sich sodann Versuche von N. I. C. MÜLLER (**10**), und SIMON (**11**) hat in seiner Arbeit über die Atmung der Holzpflanzen im Zustande der Winterruhe bewiesen, daß die

---

1) Vgl. DÉHÉRAIN u. MAQUENNE, Compt. rend., *101*, 887 u. 1020 (1885). — **2**) MOISSAN, Ann. Sci. Nat. (6), *7*, 322 (1878). — **3**) W. POLOWCZOW, Mém. Acad. Imp. Pétersb. (8), *12*, 1 (1902). — **4**) L. C. DOYER, Akad. Amsterdam, *17*, 62 (1914); Rec. d. Trav. bot. Néerland., *12*, 372 (1915). — **5**) E. SAINT-ANDRÉ, Ann. Agronom., *3*, 306 (1877). — **6**) BONNIER u. MANGIN, Compt. rend., *100*, 1092 (1885). — **7**) G. SCHMIDT, Fünfstücks Beitr. z. wiss. Bot., *5*, 60 (1903). — **8**) Vgl. G. NICOLAS, Bull. Hist. nat. Afrique Nord, *1*, 109 (1910). — **9**) BORODIN, Justs Jahresber. (1878), p. 620. — **10**) N. J. C. MÜLLER, Fünfstücks Beitr., *2*, 224 (1898). — **11**) S. SIMON, Jahrb. wiss. Bot., *43*, 1 (1906).

Senkung der Atmungstätigkeit keine sehr bedeutende ist, und daß der tiefste Punkt derselben gerade vor Ende der Winterruhe liegt.

Eine weitere Kontrolle der Atmung von Pflanzen liegt sodann in der Elementaranalyse und in der Aufstellung der Bilanz für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, wobei man natürlich die Gaszufuhr von außen genau zu verfolgen hat. Über solche Versuche berichtete zuerst BOUSSINGAULT (1), welcher mit Samen von Trifolium, Triticum und Pisum experimentierte. Für Trifolium pratense erhielt er folgende Zahlen:

	in Prozenten der Trockensubstanz			
	C	H	N	O
Kleesamen ungekeimt . . .	50,8	6,0	7,2	36,2
„ gekeimt	51,5	6,3	8,0	34,2

	In absoluten Mengen in Gramm			
	C	H	O	N
Kleesamen ungekeimt . . .	1,222	0,144	0,866	0,173
„ gekeimt	1,154	0,141	0,767	0,179
Differenz	–0,068	–0,003	–0,099	0,006

Die größte Verminderung zeigte somit der absolute Gehalt an Sauerstoff.

Späterhin lieferte FLEURY (2) weitere Belege in dieser Richtung für Ölsamen. Hier konnte gezeigt werden, daß der Sauerstoffgehalt der Samen während der Keimung sich relativ und absolut vermehrt.

Sodann bediente sich SACHSSE (3) in seinen Untersuchungen über die Keimung von Pisum elementaranalytischer Methoden. Seinen Angaben entnehme ich die folgenden als Mittelwerte.

	In Prozenten der Trockensubstanz				
	C	H	N	O	Asche
Ungekeimte Erbsen	46,28	6,34	3,82	40,52	3,05
Keimlinge, erste Periode . . .	46,25	6,38	4,00	40,18	2,19
Keimlinge, zweite Periode . . .	46,41	6,28	4,10	39,89	3,32

Bis zum Ende der ersten Keimungsperiode waren 96,58% der ursprünglichen Trockensubstanz verblieben. Verloren waren 1,61% C, 0,18% H und 1,71% O. Am Ende der zweiten Keimungsperiode waren noch 92,54% der ursprünglichen Trockensubstanz vorhanden und verloren waren 3,34% C, 0,53% H, und 3,60% O. Am Ende der ersten Periode waren 4,34 g Stärke, am Ende der zweiten Periode 4,67 g Stärke verbraucht.

Gute elementaranalytische Untersuchungen über die Keimung von Cucurbita verdanken wir LASKOWSKY (4). Daß bei der Atmung außer CO_2 Wasser als Verbrennungspunkt entsteht, hatte für Pflanzen bereits SAUSSURE gezeigt. Den ersten Versuch, die gebildete Wassermenge quantitativ zu bestimmen, machten OUDEMANS und RAUWENHOFF (5). LASKOWSKY stellte ebenfalls eine Reihe von Bestimmungen an, um die bei der Atmung von Cucurbitakeimlingen gebildete Wassermenge kennen zu lernen. Bei niederen Temperaturen kam etwas über 2 mg CO_2 auf 1 mg gebildetes Wasser, bei höheren Temperaturen war das Verhältnis schwankend. Auch OUDEMANS

---

1) BOUSSINGAULT, Ann. Sci. Nat. (2), *10*, 257 (1838). — 2) FLEURY, Ann. Chim. et Phys. (4), *4*, 47 (1865). — 3) R. SACHSSE, Untersuch. über die Keimung von Pisum (1872). — 4) N. LASKOWSKY, Landw. Vers.stat., *17*, 219 (1874). — 5) OUDEMANS u. RAUWENHOFF, Linnaea, *14*, 213 (1858—59).

und RAUWENHOFF hatten eine im Verhältnisse zur CO_2-Bildung relativ kleine H_2O-Bildung gefunden.

Von älteren Untersuchungen seien noch die elementaranalytischen Bestimmungen von HELLRIEGEL (1) an Brassica Napus, sowie die Studien von BOUSSINGAULT (2) an Pisum, Secale, Zea und Phaseolus genannt.

Schließlich seien als Zahlenbelege noch Angaben von DETMER (3) über Zea und Cannabis angeführt.

	In Prozenten der Trockensubstanz				
	C	H	N	O	Asche
Ungekeimte Maiskörner	47,65	7,87	1,71	41,27	1,50
8tägige Keimlinge	47,35	7,05	1,78	41,99	1,83
4wöchentliche Keimlinge	48,11	8,12	2,59	38,34	2,84
5wöchentliche Keimlinge	48,13	8,07	3,15	37,18	3,47

Mit Berücksichtigung des Verlustes an Trockensubstanz stellten sich die Verluste in Gramm:

	C	H	O
bei 1wöchentlichen Keimlingen	4,57	1,46	3,06
bei 4wöchentlichen Keimlingen	14,12	1,52	15,13
bei 5wöchentlichen Keimlingen	4,41	0,77	4,11

Cannabisfrüchte enthielten nach 7tägiger Keimung 96,91% der ursprünglichen Trockensubstanz. Die Elementaranalyse ergab

	in Prozenten der Trockensubstanz				
	C	H	N	O	Asche
bei ungekeimten Früchten	57,27	8,29	4,01	25,93	4,50
bei 7tägigen Keimlingen	56,29	8,10	3,96	26,99	4,66

In ähnlicher Weise illustrieren die von WILSING (4) gegebenen Zahlen den Stoffumsatz bei der Keimung:

	C	H	O	N
100 g Samentrockensubstanz	50,10	7,22	33,85	5,91
Nach 3 Tagen 93,64% Trockensubstanz	47,76	6,66	30,36	5,94
„ 5 „ 91,32% „	45,58	6,17	30,72	5,93
„ 7 „ 88,83% „	43,69	6,01	30,27	5,94
„ 9 „ 85,48% „	41,42	5,73	29,56	5,85

Es ist schließlich, wie RODEWALD (5) in einer Reihe verdienstvoller Arbeiten gezeigt hat, experimentell möglich die im Atmungsprozesse der Pflanzen gelieferte Energie in Form von Wärmeabgabe und äußerer Arbeit, die hier wesentlich in Wasserverdunstung geleistet wird, wiederzufinden. Die Wärmeproduktion bei der Atmung wird durch die folgenden Versuchsergebnisse RODEWALDS an Kohlrabi in ihrem Zusammenhange mit dem Gasaustausche dargestellt.

---

1) HELLRIEGEL, Journ. prakt. Chem., *64*, 102 (1855). — 2) BOUSSINGAULT, Compt. rend., *58*, 881 (1864). Agronomie, *4*, 245 (1868). — 3) W. DETMER, Physiol. Untersuch. über die Keimung (1875). — 4) H. WILSING, Journ. f. Landw., *32*, 523 (1884). — 5) RODEWALD, Jahrb. wiss. Bot., *18*, 263 (1887); *19*, 221 (1888); *20*, 261 (1889). Vgl. ferner die oben zitierte Arbeit von L. C. DOYEN, Akad. Amsterdam, *17*, 62 (1914); Rec. trav. bot. Néerland., *12*, 372 (1915).

Vers. Nr.	Abgeg. CO_2 ccm	Aufgen. O_2 ccm	Wärmeabg. cal.	CO_2/O_2	Für 1 ccm CO_2 Wärme abgegeb. cal.	Für 1 ccm O_2 Wärme abgegeb. cal.
I	6,175	5,842	30,3	1,057	4,91	5,19
II	4,883	4,354	19,7	1,121	4,03	4,53
III	4,625	4,507	19,6	1,026	4,24	4,35

Die calorimetrische Bestimmung des Energieverlustes bei der Keimung von Triticum zeigte DOYER, daß innerhalb der ersten 7 Keimungstage ein Ansteigen stattfindet, am 3. Tage am steilsten. Der calorimetrisch gefundene Energieverlust übertrifft immer die Energiemenge, welche bei derselben Keimungstemperatur als Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Ähnliche Untersuchungen wären noch in größerer Zahl sehr erwünscht.

§ 6.

Einfluß äußerer Faktoren auf den Gang der Atmung.

I. Partiärdruck des Sauerstoffes. SAUSSURE, dem eine Reihe von älteren noch ungenauen Angaben voranging, teilte zuerst zahlreiche sorgfältige Beobachtungen mit, wie Vegetation, Keimung und Atmung im luftverdünnten Raume verlaufen und ob ein Aufenthalt in reinem Sauerstoffgase Einfluß auf die Lebensvorgänge nimmt. Die Betrachtungen über den Einfluß verschiedener Sauerstoffpartiärpressungen auf die Atmung führen uns zu der Frage, ob es Organismen gibt, welche nicht wie die höheren Tiere und Pflanzen auf den Normaldruck des Sauerstoffes in der Atmosphäre abgestimmt sind, sondern auf niedrigeren Teildruck des O und inwiefern die Weite der eben noch erträglichen Druckschwankungen für alle Pflanzen dieselbe ist oder nicht. In der Tat sind weitgehende Differenzen in dieser Richtung vorhanden. Die höheren Pflanzen vermögen ihre Atmungstätigkeit anscheinend noch normal bei viel höherem und viel niedrigerem Sauerstoffpartiärdruck auszuüben als er sonst in der atmosphärischen Luft geboten wird. Andererseits gibt es Bacterien, welche ihr Leben nur innerhalb sehr enger Grenzen der Sauerstoffspannung fristen können. Dazu gehören voraussichtlich viele der gemeinhin als obligate Anaeroben zusammengefaßten Formen, welche bereits bei ganz geringem Sauerstoffdruck ihr Wachstum einstellen, wenigstens in bestimmten Lebensperioden. Solche Mikroben müssen natürlich in weitgehendem Maße befähigt sein, sich an Stelle des Sauerstoffes anderer Energiequellen zu bedienen, und es wird noch darauf hinzuweisen sein, welche Wichtigkeit der Zucker in dieser Richtung als Energiematerial besitzt. Nach den Erfahrungen von A. MEYER und WUND (1) gibt es aber viele Bacterienformen, die wie höhere Pflanzen eine ansehnliche Breite der zulässigen Sauerstoffkonzentrationsgrenzen aufweisen, doch herrschen da große Verschiedenheiten. Sporenkeimung, Wachstum und Sporenbildung haben überdies voneinander verschiedene Sauerstoffgrenzen. Besonders unter den gewöhnlich als fakultativ anaerobe Bacterien zusammengefaßten Formen kennt man Arten von großer Spannweite der Sauerstoffgrenzen. Es bedarf keiner weiteren Erörterung, daß man nicht schlechthin aus der Fortdauer einer Lebensfunktion, wie

---

1) M. WUND, Zentr. Bakt., I, *42*, 289 (1906) u. Dissert. Marburg 1906. Über Reaktionsbreite für O_2-Veränderungen bei Wassertieren vgl. J. W. FEHLMANN, Vierteljahrsschr. Naturf. Ges. Zürich, *62*, p. 230. THIENEMANN, Ztsch. wiss. Insekt. Biol., *16*, 209 (1919).

Plasmaströmung, Geißelbewegung, Wachstum oder Reizbewegungen bei abnorm niedriger Sauerstoffspannung bei Aëroben auf eine Fortdauer der Energiebeschaffung auf Kosten des Sauerstoffes schließen darf, da andere Energiequellen, wie Alkoholgärung, Milchsäurebildung beim Übergang zum anaeroben Stoffwechsel an Bedeutung nach und nach gewinnen können. So ist es bei der Hefe und wohl auch bei der Fortdauer der Plasmaströmung in Nitella, die nach KÜHNE (1) trotz völliger Sauerstoffentziehung noch sehr lange fortdauert. Anaerobes Wachstum zeigt auch Saprolegnia nach DOP (2). Bei höheren Pflanzen sind durch WIELER, CORRENS, NABOKICH (3) zahlreiche Beobachtungen in dieser Richtung angestellt; nach TAKAHASHI (4) keimt auch Reis bei Luftabschluß. Daß Samen im luftleeren Raume keimen können, berichten schon Angaben von HOMBERG (5) von 1692, die aber kaum als zuverlässig angesehen werden können. Erst in neuerer Zeit haben die exakten Arbeiten von GODLEWSKI an Pisum gezeigt, wie lange Sauerstoffentziehung von Samen ertragen wird. Sonst sind noch Arbeiten von BIALOSUKNIA (6) für Fettsamen, CROCKER (7) für Wasserpflanzensamen zu nennen. Die Fähigkeit zum Ertragen derartiger abnormer Bedingungen ist übrigens recht verschieden, und es hat LEHMANN (8) und auch SHULL (9) für Xanthiumsamen dargetan, daß das Sauerstoffminimum relativ hoch liegen kann. Die anaerobe Lebensfähigkeit von Früchten, welche LECHARTIER und BELLAMY entdeckten, ist in neueren Untersuchungen von HILL (10) wieder berücksichtigt. Bezüglich Zuckerrübenwurzeln sind die Angaben von DUGGAR und HILL (11) einzusehen. Generelle Darlegungen finden sich bei KOSTYTSCHEW (12), wo auch auf die Bedeutung der Alkoholgärung für diese Lebensverhältnisse kritisch hingewiesen ist. Von Protozoen sind zur Anaerobiose sicher befähigt Opalina ranarum und Spirostomum ambiguum (13).

Höhere Pflanzen zeigen, wie schon SAUSSURE (14) fand, noch ungeschwächte Sauerstoffatmung, wenn die O_2-Pression auf die Hälfte der Norm herabgesetzt ist. Nach P. BERT (15) liegt die Luftdruckgrenze für die ungestörte Keimung von Lepidium bei 120 mm, bei Hordeum bei 60 mm. Daß allein die Tension des Sauerstoffes hierbei maßgebend ist, ersah BERT daraus, daß der niedere Druck in sauerstoffreicherer Luft die Keimung etwa bei derselben Grenze sistiert. Versuche hierüber finden sich übrigens schon bei DÖBEREINER (16). BERT experimentierte auch mit Mimosa und mit

1) KÜHNE, Ztsch. Biol., *35*, 43 (1897). In dieser Arbeit wurden manche Widersprüche in älteren Arbeiten über diesen Gegenstand: CORTI, Osservazioni micr. Lucca 1774; KÜHNE, Untersuch. über das Protoplasma (1864). DUTROCHET, Ann. Sci. Nat. (2), *9*, 31 (1838). HOFMEISTER, Pflanzenzelle, p. 49 (1867) aufgeklärt. — 2) DOP, Zentr. Bakt., II, *15*, 268. — 3) A. WIELER, Untersuch. a. d. bot. Inst. zu Tübingen, *1*, 189 (1883). Ber. bot. Ges., *19*, 366 (1901). CORRENS, Flora (1892), p. 87. NABOKICH, Beihefte bot. Zentr., *13*, 272 (1903). — 4) J. TAKAHASHI, Bull. Coll. Agr. Tokyo, *6*, 439 (1905). — 5) HOMBERG, Pariser Akad. Physik. Abhandl. von 1693, I, 168. Breslau (1748). — 6) W. BIALOSUKNIA, Jahrb. wiss. Bot., *45*, 644 (1908). — 7) W. CROCKER, Bot. Gaz., *44*, 375 (1907). — 8) E. LEHMANN, Jahrb. wiss. Bot., *49*, 61 (1911). — 9) CH. SHULL, Bot. Gaz., *52*, 454 (1911). — 10) GEO. R. HILL, Cornell Univ. Agr. Exp. Sta. Bull. 330 (1913). — 11) B. M. DUGGAR, u. G. R. HILL, Science, *33*, 261 (1911). — 12) S. KOSTYTSCHEW, Ber. bot. Ges., *31*, 125 (1913). — 13) Vgl. A. PÜTTER, Ztsch. allg. Physiol., *5*, 566 (1905). — 14) SAUSSURE, Mém. Soc. Phys. Genève, *6*, 552 (1833). — 15) P. BERT, Compt. rend., *76*, 1493 (1873); *77*, 531 (1873) *80*, 1579 (1875). Ann. Chim. et Phys. (5), *7*, 145 (1876). La pression barometrique (1878), p. 845. — 16) DÖBEREINER, Gilberts Ann., *72*, 212 (1822).

Algen. Versuche von WILSON (1) ergaben, daß Helianthuskeimlinge noch in einer Atmosphäre, die aus $^1/_5$ Luft und $^4/_5$ Wasserstoff besteht, ungestört fortatmen. Der Succurs der intramolekularen Atmung setzt erst bei einem Gemische von $^{19}/_{20}$ H_2 und $^1/_{20}$ Luft ein. Nach JOHANNSEN (2) braucht nicht einmal bei 1% O_2-Gehalt in verdünnter Luft die Atmung alteriert zu sein. STICH (3) hat geprüft, wie sich die Relation CO_2/O_2 bei vermindertem Sauerstoffpartiärdruck stellt. Früher hatte GODLEWSKI (4) angenommen, daß dieses Verhältnis, indem sich O_2-Konsum und CO_2-Produktion gleichmäßig vermindern, ziemlich ungeändert bleibt. Es besteht nach STICH in der Tat eine weitgehende Unabhängigkeit der absoluten Mengen von konsumiertem O_2 und abgegebener CO_2, sowie der Relation CO_2/O_2 von der Sauerstoffpartiärpressung; die Abnahme der CO_2-Produktion setzte bei den verschiedenen untersuchten Objekten bei ungleicher Grenze ein. Bei Blüten von Anemone japonica, Früchten von Prunus domestica, den Keimlingen von Helianthus, Triticum, Vicia, war noch bei 2% O_2-Gehalt die ausgeatmete Menge CO_2 normal, bei anderen Objekten aber schon merklich geringer. Ändert sich der Sauerstoffgehalt der Luft plötzlich und stark, so können beträchtliche Änderungen der Relation CO_2/O_2 eintreten. Die Arbeiten von BONNIER (5) und von MANGIN (6) bestätigen die weitgehende Unabhängigkeit der Sauerstoffatmung höherer Pflanzen von vermindertem Sauerstoffpartiärdruck.

In der Natur kann auf der Erdoberfläche, selbst in den höchsten Regionen des Pflanzenwuchses, der Sauerstoffgehalt nur relativ unbedeutend, auf 5—8%, herabsinken. In der Tiefsee setzt ebenfalls nicht der Mangel an O_2, sondern der Mangel an Licht dem Pflanzenleben eine Tiefengrenze.

Das Aufsuchen von Wasserregionen mit bestimmter O_2-Spannung wird sehr hübsch bei Bacterien durch die „Atmungsfiguren" der beweglichen Formen demonstriert (BEIJERINCK) (7). Sehr hohe Empfindlichkeit gegen minimale O_2-Spannungen und relativ nahe am normalen Sauerstoffdruck gelegenes Optimum zeigen jene Bacterien der Proteusgruppe, welche man nach ENGELMANNS Vorgange (8) zum Nachweise der vom Chlorophyllapparate von Algen ausgeschiedenen Sauerstoffspuren benutzen kann. Es gelingt nach ENGELMANN sogar noch 1 Hundertbilliontel Milligramm Sauerstoff nachzuweisen. Auch an den Aerotropismus von Keimwurzeln (MOLISCH) (9) ist zu erinnern, als einer Erscheinung, welche demonstriert, wie durch O_2-Konzentrationen, die noch lange zum Unterhalte der normalen Atmung dienen könnten, bereits Reizreaktionen ausgelöst werden, die zum Genusse optimaler Sauerstoffspannung führen.

Fakultative Anaerobe, welche ohne Sauerstoffatmung sehr wohl zu leben verstehen, sind jedoch immerhin imstande, sehr kleine Mengen gebotenen Sauerstoffes auszunutzen und der Umgebung zu entziehen, wie hinsichtlich der Hefe durch SCHUETZENBERGER (10) gezeigt worden ist. Die von KÜHNE außer Zweifel gesetzte hochgradige Resistenz der Nitellazellen gegen Sauerstoffentziehung läßt vermuten, daß auch im Bereiche der Algen und höheren Pflanzen bei näherem Nachsuchen Fälle von ähnlicher fakultativer Anaerobie noch gefunden werden dürften, worauf auch vielleicht

---

1) WILSON, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, *1*, 655 (1885). — 2) W. JOHANNSEN, Ebenda, p. 716 (1885). — 3) C. STICH, Flora (1891), p. 1. — 4) GODLEWSKI, Jahrb. wiss. Bot., *13*, 491 (1882). — 5) BONNIER u. MANGIN, Ann. Sci. Nat. (6), *17*, 265; *18*, 359; *19*, 246 (1884). — 6) MANGIN, Compt. rend., *122*, 747 (1896). — 7) BEIJERINCK, Zentr. Bakt., *14*, 827 (1893). — 8) TH. ENGELMANN, Botan. Ztg. (1881), p. 441; (1882), p. 325. — 9) H. MOLISCH, Sitz.ber. Wien. Ak., *90*, I, 194 (1884). — 10) SCHUETZENBERGER, Ber. chem. Ges., *6*, 1477 (1873).

die durch SAUSSURE, GARREAU und FREYBERG konstatierte geringere Atmungstätigkeit von Sumpfpflanzen und die oben erwähnten Beobachtungen von GOLA hindeuten. Die im Schlamm vegetierenden Rhizome und tief submers lebenden Blätter genießen in stehenden Gewässern kaum reichlichen Sauerstoffzutritt.

Bei der Änderung des Luftdruckes ist stets, wie BERT betont hat, die Konzentration des Sauerstoffes ausschlaggebend, und wenn in einem Liter einer verdünnten sauerstoffreichen Luft ebensoviel O_2 geboten ist, wie in einem Liter komprimierter sauerstoffarmer Luft, so ist der physiologische Effekt beider Luftarten gleich. PÜTTER (1) hat versucht, die Abhängigkeit des Sauerstoffverbrauches vom Sauerstoffdruck als einfache Exponentialfunktion des letzteren darzustellen.

Schon SCHEELE fand, daß Erbsen in reinem Sauerstoffgas zu keimen vermögen. Dieser Versuch wurde von vielen Forschern des 18. Jahrhunderts, wie PRIESTLEY und GIRTANNER, SENEBIER, HUMBOLDT, ROLLO, HUBER und SENEBIER (2), später auch durch DÖBEREINER (3) mit dem gleichen Erfolge wiederholt. Die öfters von diesen Autoren angegebene Wachstumshemmung in späteren Keimungsstadien war vielleicht durch Chlorspuren in dem verwendeten Gas bedingt. Auch SAUSSURE berichtet über den gleichen Versuch. P. BERT verglich in seinen grundlegenden Untersuchungen den Verlauf der Keimung bei höherem Luftdruck und in sauerstoffreicher verdünnter Luft. Die Keimlinge zeigten bei 4—5 Atmosphären noch keine auffallenden Erscheinungen. Bei noch höherem Druck trat aber Blaß- und Schmächtigwerden der Triebe ein, und bei 10 Atmosphären war nur schwache Wurzelbildung bei Gerste zu sehen. Mimosa ging in gewöhnlicher Luft unter 6 Atmosphären Druck oder in sauerstoffreicher Luft bei 2 Atmosphären rasch zugrunde. Reiner Sauerstoff schließt sich in seinen Wirkungen daran an, wie die Untersuchungen von BOEHM (4), WIELER, BORODIN (5) und anderen lehrten.

An Samen von Xanthium konstatierte CH. A. SHULL (6) bei erhöhter Sauerstoffzufuhr auch erhöhte Sauerstoffaufnahme und Beschleunigung der Keimung.

Die Wirkung von Kohlensäure unter hohem Druck auf Diospyrosfrüchte wurde von LLOYD (7) mit dem Erfolge geprüft, daß eine Beschleunigung der Reifungsvorgänge eintrat.

Sehr eingehenden Studiums erfreute sich die Wirkung höheren Außendruckes auf Bacterien. Diese Organismen sind, wie BERT (8) fand, außerordentlich wenig empfindlich gegen Druckerhöhungen des umgebenden Sauerstoffes, sobald sie normalen Luftdruck vertragen. ROGER (9) sah selbst bei 3000 Atmosphären Druck noch nicht alle Bacterien absterben. CHLOPIN und TAMMANN (10) setzten Mikroben Drucken bis zu 2904 Atmosphären aus,

---

1) A. PÜTTER, Pflüg. Arch., *168*, 491 (1917). — 2) PRIESTLEY u. GIRTANNER, zit. in HUMBOLDT, Aphorismen, p. 68. ROLLO, Ann. de Chim., *25* (1798); SENEBIER, Rech. sur l'influence de la lumière solaire. HUMBOLDT, l. c.; HUBER et SENEBIER, Mém. sur l'infl. de l'air et de divers. subst. gaz. sur la germination. Genève (1801), p. 18. — 3) DÖBEREINER, Gilb. Ann., *72*, 212 (1822). — 4) J. BOEHM, Sitz.ber. Wien. Ak., *68*, I (1873). DÉHÉRAIN u. LANDRIN, Ann. Sci. Nat., *19*, 358 (1874); Compt. rend., *78*, 1488 (1874). — 5) BORODIN, Bot. Ztg. (1881), 127. WIELER, l. c. JACCARD, Compt. rend., *116*, 830 (1830). JENTYS, Unters. bot. Inst. Tübingen, *2*, 419 (1888). J. BOEHM, Bot. Zentr., *50*, 201 (1892). A. PÜTTER, Ztsch. allg. Physiol., *3*, 363 (1903). — 6) CH. A. SHULL, Bot. Gaz., *57*, 64 (1914). — 7) FR. E. LLOYD, Science, *34*, 924 (1911). — 8) P. BERT, Compt. rend., *84*, 1130 (1877). — 9) H. ROGER, Ebenda, *119*, 963 (1894). — 10) G. W. CHLOPIN u. G. TAMMANN, Ztsch. Hyg., *45*, 171 (1903).

ohne Abtötung zu finden. Hingegen wurden wiederholte große Druckschwankungen schlecht vertragen. Auch bei höherer Temperatur sind hohe Drucke schädlicher. In den großen Meerestiefen haben die Mikrobien normalerweise Außendrucke von 5—600 Atmosphären zu ertragen (1). Unter allen terrestrischen Bacterien und Pilzen, die PORODKO (2) prüfte, wuchsen nur drei Bacterienarten bei Spannungen über 9 Atmosphären. Im übrigen wurden die Wachstumsgrenzen zwischen 1 und 6 Atmosphären bei Bacterien, Hefen und Schimmelpilzen spezifisch recht verschieden gefunden. Bacillus anthracis soll nach WOSNESSENSKI (3) bis 13 Atmosphären Druck vertragen, hingegen werden Bac. tuberculosis und pestis in sauerstoffreicher Luft stark gehemmt (4). FOÀ (5) fand, daß Sauerstoff von 4 Atmosphären Druck, ebenso CO_2, Mikrobenwachstum stark hemmten. Die Zymase der Hefe wurde nur durch CO_2 höherer Spannung, nicht aber durch komprimierten O_2 gehemmt. Komprimierte CO_2 hemmt sowohl Zymase als lebende Hefe. Über Erfahrungen an Hefe berichtet noch HAYDUCK (6), über Bacterien ADAMS (7). Paramaecien sah KHAINSKY (8) in reinem Sauerstoff in lebhafter Bewegung, doch ihr Endoplasma stark vacuolisiert. Wichtige methodische Darlegungen über die Technik der Kultur von Mikroben bei hoher Sauerstoffspannung hat A. MEYER (9) gegeben.

Für die Kinetik des Absterbens der Bacterien durch Sauerstoff erhöhter Spannung haben PAUL und BIRSTEIN (10) nachgewiesen, daß die Geschwindigkeit des Absterbens der Quadratwurzel aus der angewendeten Sauerstoffkonzentration proportional läuft. Verschiedene Überlegungen machen es wahrscheinlich, daß es sich hier um einen Fall von Adsorptionswirkungen handelt, wenngleich es sich nicht ausschließen läßt, daß die Dissoziation der Sauerstoffmolekel zu atomistischem Sauerstoff auch im Falle eines Lösungsgleichgewichtes nach dem Verteilungssatze zu einem analogen Ergebnis führen müßte.

Durch Kohlensäure werden Bacterien nach BERGHAUS (11) getötet, wenn sie in einem Drucke von 1 Atmosphäre 24 Stunden einwirkt. Auch die resistentesten Formen, wie Bact. coli, werden durch den 15fachen CO_2-Druck abgetötet. Hingegen war noch nach Anwendung von 75 Atmosphären Sauerstoff Erholung möglich. Nach HOFMANN (12) hat das Nährmedium auf die CO_2-Wirkung großen Einfluß.

Die Erhöhung der Sauerstoffpartiärpressung beeinflußt, soweit bekannt, den Respirationsquotienten weder namhaft noch allgemein. DÉHÉRAIN und MOISSAN (13) fanden bei Tabakblättern die CO_2-Bildung in reinem Sauerstoffgas teils vermehrt, teils normal; die Nadeln von Pinus Pinaster zeigten verminderte CO_2-Produktion unter den gleichen Bedingungen. BOEHM sowie RISCHAWI (14) geben keine auffälligen Unterschiede zwischen dem Gaswechsel in reinem Sauerstoff und dem Gaswechsel in gewöhnlicher Luft an.

---

1) PH. TH. MÜLLER, Ergebn. Physiol., *4*, 138 (1905). Auch M. HENZE, Biochem. Ztsch., *26*, 255 (1910). — 2) TH. PORODKO, Jahrb. wiss. Bot., *41*, 1 (1904). — 3) WOSNESSENSKI, Compt. rend., *98*, 314 (1884). — 4) B. MOORE u. R. ST. WILLIAMS, Biochem. Journ., *5*, 181 (1910). — 5) C. FOÀ, Rend. Acc. Sci. Linc. (5), *15*, I, 730; II, 53 (1906). — 6) F. HAYDUCK, DEHNICKE u. WÜSTENFELD, Woch.schr. f. Brauerei, *27*, 81 (1910). — 7) A. ADAMS, Biochem. Journ., *6*, 297 (1912). — 8) A. KHAINSKY, Biol. Zentr., *30*, 267 (1910). Über tierische Organe auch F. VERZÁR, Journ. of Physiol., *44*, 39 (1912). — 9) A. MEYER, Zentr. Bakt., II, *16*, 386 (1906). — 10) TH. PAUL, G. BIRSTEIN u. A. REUSS, Biochem. Ztsch., *25*, 367 (1910). — 11) BERGHAUS, Arch. Hyg., *62*, 172 (1907). — 12) D. HOFMANN, Ebenda, *57*, 379 (1906). — 13) DÉHÉRAIN u. MOISSAN, Ann. Sci. Nat. (5), *19*, 333 (1874). — 14) RISCHAWI, Landw. Vers.stat., *19*, 321 (1876).

GODLEWSKI (1) und BORODIN (2) sahen bei den ersten Keimungsstadien von Pisum sowie bei jungen Sprossen von Amelanchier intensivere Atmung in reinem Sauerstoff. Diese Angaben werden durch die von JOHANNSEN festgestellte Tatsache verständlicher, daß bei verschiedenen Keimpflanzen in der Tat im Anfange der O_2-Wirkung eine Vermehrung der O_2-Aufnahme und CO_2-Abgabe eintritt, sodann aber ein allmähliches Absinken des Gaswechsels bis zum Tode. Einschlägige Mitteilungen stammen noch von DÉHÉRAIN und MAQUENNE (3), LUKJANOW (4), GERBER (5); dem letztgenannten Autor zufolge kann die Relation CO_2/O_2 durch Vermehrung der Sauerstofftension bei Früchten stark herabgesetzt werden.

II. Temperatureinflüsse. Daß der Sauerstoffkonsum und die CO_2-Abgabe bei höheren Temperaturen höhere Werte zeigen als bei niederen Temperaturen, war schon SAUSSURE und dessen Vorgängern wohlbekannt. Die genauere Feststellung dieses Abhängigkeitsverhältnisses fällt jedoch erst in die neuere Zeit.

Schon bei sehr niederen Temperaturen beginnt Sauerstoffatmung in meßbarem Grade. KREUSLER (6) beobachtete bei Sprossen von Rubus, Ricinus, Phaseolus, Laurocerasus noch unterhalb -2^0 C CO_2-Produktion, und wahrscheinlich endet die Sauerstoffatmung bei solchen Objekten erst mit dem Gefrieren. MAXIMOW (7) konnte in der Tat bei Coniferennadeln, Viscumblättern auch bei strengem Frost von -20^0 C die Atmung noch nicht sistiert finden. Die Abnahme der Atmungsintensität ist mit sinkender Temperatur allerdings so rasch, daß Pinusnadeln bei -2^0 nur $^1/_{25}$ und Knospen von Sorbaria sorbifolia nur 0,01 der bei 0^0 vorhandenen Atmungsintensität aufweisen. Die Relation CO_2/O_2 wurde bei niederen Temperaturen etwas größer gefunden. Verschiedene frühere Untersuchungen stammen von CLAUSEN, ASKENASY, MAYER, RISCHAWI, PEDERSEN und DETMER (8). Der letztgenannte Forscher stellte fest, daß folgende CO_2-Mengen in Milligramm stündlich im Dunkeln produziert werden:

		bei -2^0	0^0	$+5^0$ C
Lupinus luteus, Keimlinge .	100 g	5,78	7,27	13,86 mg CO_2
Triticum, Keimlinge	100 g	7,96	10,14	18,78 „ „

Tropische Pflanzen, die bisher noch nicht hinsichtlich der unteren Temperaturgrenze der Atmung geprüft worden sind, dürften möglicherweise eine höher gelegene Atmungsgrenze besitzen.

AD. MAYER versuchte zuerst eine Kurve der Abhängigkeit der Atmungsintensität von der Temperatur zu konstruieren. Seitdem ist vielfach festgestellt worden, daß die Atmungsgröße mit zunehmender Temperatur bis zur letalen Grenze stetig ansteigt. Die Versuche von WOLKOFF und MAYER (9) zeigten überdies, daß bei einer Rückkehr von einer höheren zu einer niederen Temperatur, von den Effekten plötzlicher Temperaturschwankungen ab-

---

1) GODLEWSKI, Jahrb. wiss. Bot., *13*, 31 (1882). — 2) BORODIN, Bot. Ztg. (1881), p. 127. Sitz.ber. Naturf. Ges. Petersburg, 19. April 1879. — 3) DÉHÉRAIN u. MAQUENNE, Ann. agron., *12* (1886). — 4) S. LUKJANOW, Ztsch. physiol. Chem., *8*, 315 (1884). — 5) GERBER, Compt. rend. Soc. biol., *55*, 267 (1903). — 6) U. KREUSLER, Landw. Jahrb., *17*, 161 (1888). — 7) N. MAXIMOW, Journ. Bot. Soc. Imp. Nat. St. Pétersb., 1908, p. 23. — 8) H. CLAUSEN, Landw. Jahrb., *19*, 894 (1890). ASKENASY, zit. von A. MAYER, Landw. Vers.stat., *18*, 277 (1875). MAYER, Ebenda, *19*, 340 (1876). RISCHAWI, Ebenda, 321. R. PEDERSEN, Resumé Compt. rend. Lab. Carlsberg (1878), p. 26. DETMER, Ber. bot. Ges., *10*, 537 (1892). — 9) A. v. WOLKOFF u. A. MAYER, Landw. Jahrb., *3*, 481 (1874).

gesehen, sich die bestimmte Atmungsintensität ebenfalls wieder einzustellen pflegt. Diese Autoren meinten zwischen 0° und 35° eine Proportionalität zwischen Atmungsgröße und Temperatur annehmen zu dürfen. In der Tat stimmen A. MAYER, RISCHAWI und BORODIN (1) darin überein, daß das Ansteigen der Atmungskurve ziemlich geradlinig erfolgt. Im Widerspruche mit diesen Angaben fand DÉHÉRAIN (2) für die Atmung von Laubblättern eine sehr steile gegen die Abscissenachse konvexe Kurve, und auch die von PEDERSEN für die Gerstenkeimung ermittelte Atmungskurve zeigte ein solches Verhalten. Die neueren Arbeiten lassen es aber als wahrscheinlich erscheinen, daß im Einklange mit den von BLACKMAN entwickelten Grundsätzen die Atmung tatsächlich zur Temperatur in proportionaler Abhängigkeit, wenigstens in einem bestimmten Temperaturintervall, steht. Zugunsten dieser Meinung sprechen die Ergebnisse von SMITH (3) für die Atmung der tropischen Wasserpflanze Hydrilla verticillata, und ebenso die Untersuchungen von KUIJPER (4) über die Atmung tropischer und europäischer höherer Pflanzen. Alles deutet darauf hin, daß hier wirklich der Ablauf der Erscheinung der Reaktionsgeschwindigkeit-Temperaturregel von VAN 'T HOFF folgt. Für Hydrilla soll zwischen 7° und 50° C diese Regel mit einem Quotienten pro 10° von 2,2 gelten. KUIJPER fand die Geltung der RGT-Regel auf das Intervall 0—25° beschränkt mit einem Quotienten 2,8. Er hebt mit Recht hervor, daß das Absinken des Quotienten für dasselbe Temperaturintervall mit Niedrigerwerden der Temperaturlage eine Erscheinung ist, die ebenso bei chemischen Reaktionen vorkommt. Das von BLACKMAN betonte Absinken der Funktion bei längerer Dauer der Temperatureinwirkung erfolgt auch bei der Atmung um so eher und ist um so steiler, je höher die Temperatur gewählt wurde. Bei tropischen Pflanzen fand KUIJPER allerdings, daß höhere Temperaturen länger ertragen werden, ehe der Abfall der Atmung eintritt. Für die Atmung von Früchten hat GORE (5) die Gültigkeit der RGT-Regel behauptet, ebenso auch früher schon MORSE (6). Ein „Temperaturoptimum“ für die Atmung, wie viele ältere Autoren es vermuteten, gibt es somit nicht (7).

Die Angabe von PALLADIN (8), daß jähe Temperaturschwankungen die Atmungsintensität steigern, sowie die Ergebnisse von Versuchen ZALESKIS (9), nach denen bei Lupinuskeimlingen und Gladioluszwiebeln kurzdauerndes Erwärmen die Atmungsenergie beträchtlich steigert, scheinen mir auch durch die günstige Wirkung höherer Temperaturen und den Wegfall der bei deren längerer Einwirkung auftretenden schädlichen Einflüsse erklärbar zu sein, und es dürften die von KUIJPER und von BLANC (10) erhobenen Bedenken begründet sein.

Die Relation CO_2/O_2 kann sich natürlich, wie PURIEWITSCH (11) experimentell erläutert hat, mit steigender Temperatur in verschiedener, kaum

---

1) BORODIN, Sur la réspiration. Congr. bot. internat. Florence 1874. — 2) DÉHÉRAIN, Compt. rend., *78*, 112. — 3) A. M. SMITH, Proc. Cambridge Phil. Soc., *14*, 296 (1907). — 4) J. KUIJPER, Ak. Amsterdam, 25. Sept. 1909. Trav. bot. Néerl., *7*, 1 (1910). Ann. Jard. bot. Buitenzorg (2), *9*, 45 (1911). Vgl. auch A. KANITZ, Internat. Ztsch. phys. chem. Biol., *2*, 272 (1915). — 5) H. C. GORE, U. S. Dept. Agr. Bur. of Chem. Bull. Nr. 142 (1911). — 6) FR. W. MORSE, Journ. Amer. Chem. Soc., *30*, 876 (1908). — 7) DETMER, Ber. bot. Ges., *8*, 226 (1890); *10*, 535 (1892). CLAUSEN, l. c. ZIEGENBEIN, Jahrb. wiss. Bot., *25*, 592 (1893). Hingegen sprachen sich BONNIER u. MANGIN, Ann. Sci. Nat., *19*, sowie PFEFFER schon vor längerer Zeit gegen die Annahme eines Optimums aus. — 8) W. PALLADIN, Rev. gén. Bot., *11*, 241 (1899). — 9) W. ZALESKI, Bot. Zentr., *95*, 251 (1904). — 10) L. BLANC, Compt. rend., *155*, 60 (1912); Rev. gén. d. Bot., *28*, 65 (1916). — 11) K. PURIEWITSCH, Ann. Sci. Nat. (8), I, 1 (1905).

vorherzusehender Richtung ändern oder auch konstant bleiben. AUBERT (1) gibt an, daß bei Succulenten das Verhältnis CO_2/O_2 sich mit zunehmender Temperatur immer mehr dem Werte 1 nähert, weil immer weniger Äpfelsäure gebildet wird. Für die Hefe ergaben die Versuche von GRÉHAUT und QUINQUAUD (2) eine Veränderlichkeit des Quotienten mit der Temperatur. Hingegen fanden BONNIER und MANGIN (3) für verschiedene andere Pilze keine Änderung von CO_2/O_2 bei ansteigender Temperatur. Bei beblätterten Zweigen konnten dieselben Autoren entgegen anderen Angaben zwischen 0° und 30° ebenfalls keine Änderung in dem Volumverhältnisse CO_2/O_2 konstatieren (4). Für Bacterien ist die Abhängigkeit des Atmungsgaswechsels von der Temperatur noch nicht recht bekannt, und es ist ungewiß, ob man aus der Tatsache, daß die meisten Formen nur bei höherer Temperatur erhebliches Wachstum zeigen, Rückschlüsse auf die Atmungsintensität und den Charakter der Atmung bei verschiedener Temperatur ziehen darf. Wie SCHILLINGER (5) zeigte, gibt es Bacterienformen genug, die auch bei niederen Temperaturen wachsen, obgleich dieselben höhere Temperaturen bevorzugen. Es ist hier hinzuweisen auf die Erfahrungen von LOEB und WASTENEYS (6) über den Parallelismus des Temperaturkoeffizienten für Oxydationsvorgänge und der Entwicklung des Eies von Arbacia. Zwischen 15—30° sind die Temperaturkoeffizienten für beiderlei Vorgänge identisch. Bei fallender Temperatur steigt wohl der Quotient für die Entwicklung, nicht aber jener für die Oxydation.

Im übrigen wird man bei Anwendung höherer Temperaturen auch immer auf die Bedingungen sehen müssen, unter denen die Exposition erfolgt. So ist es durch IRAKLIONOW (7) erwiesen worden, daß bei Anwendung der „Warmbadmethode“ des Treibens nicht allein die höhere Temperatur an dem Wachstum und Atmung stimulierenden Effekt beteiligt ist, sondern auch das Wasser. Die Atmungsenergie zeigt sich hier nur in den ersten Tagen erhöht.

Die Steigerung der Atmung bei höheren Temperaturen erreicht das 20—40fache der Atmungsgröße bei niederen Temperaturen. Wirkliche Atmung kommt nach KREUSLER (8) noch bei 50° C an abgeschnittenen Sprossen von Rubus und Prunus sowie bei abgetrennten Ricinusblättern vor. Auch für Elodea gaben SCHÜTZENBERGER und QUINQUAUD (9) an, daß bei dieser Pflanze bei 45—50° unter völliger Sistierung der Chlorophylltätigkeit die Atmung noch eine Zeit lang fortdauert. Doch wird natürlich graduell der Charakter der CO_2-Abgabe und Sauerstoffaufnahme sich von der eigentlichen Atmung entfernen. Vorgänge, wie sie GRAFE (10) als „tote Oxydation“ bei Temperaturen von 130—190° C beschrieb, haben naturgemäß kaum mehr ein physiologisches Interesse.

III. Belichtungseinflüsse. Nähere Überlegung läßt wohl Bedingungen ausdenken, unter denen die Atmung durch Licht gesteigert wird, und andere, unter welchen durch Licht ein schwächender Einfluß auf die Atmungstätigkeit entfaltet wird. Ebenso lassen sich wahrscheinliche Kombinationen erfinden, für welche die Belichtung keinen Einfluß auf

---

1) E. AUBERT, Rev. gén. Bot., *4*, Nr. 41 (1892). — 2) GRÉHAUT u. QUINQUAUD, Compt. rend., *106*, 609 (1888). — 3) BONNIER u. MANGIN, Ebenda, *96*, 1075 (1883). — 4) BONNIER u. MANGIN, Compt. rend., *98*, 1064 (1884). Vgl. auch MOISSAN, Ann. Sci. Nat., (6), *7*, (1879). — 5) SCHILLINGER, Hyg. Rdsch. (1898), p. 568. — 6) J. LOEB u. H. WASTENEYS, Biochem. Ztsch., *36*, 345 (1911). — 7) P. IRAKLIONOW, Jahrb. wiss. Bot., *51*, 515 (1912). — 8) KREUSLER, Sitz.ber. Niederrhein. Ges. (1890), 54. — 9) SCHÜTZENBERGER u. QUINQUAUD, Compt. rend., *77*, 372 (1873). — 10) V. GRAFE, Sitz.ber. Wien. Ak., *114*, I, 183 (1905).

die Atmung haben dürfte. Durch Lichtwirkung werden ja so viele Lebensfunktionen beeinflußt, daß es als unwahrscheinlich zu bezeichnen ist, daß nicht mindestens indirekte Wirkungen auf die Sauerstoffatmung durch die Tätigkeiten der Stoffbildung und Nahrungsaufnahme zustande kommen können. In dieser Richtung sind besonders die Untersuchungen von A. MEYER und DELEANO (1) über die Tag- und Nachtschwankungen der Atmung bei verdunkelten Laubblättern lehrreich. Leider ist dieser nicht leicht zu entwirrende Fragenkomplex in den vorhandenen Arbeiten noch nicht so weit geklärt, als daß man die widersprechenden Angaben der Literatur von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus betrachten könnte. SPOEHR (2) hat einen interessanten Versuch unternommen, die von ihm bei Pflanzen und Insekten außer Zweifel gestellte intensivere Tagesatmung auf den höheren Ionengehalt der Luft bei Sonnenlicht zurückzuführen; doch scheinen mir seine Erfahrungen noch weitere Untersuchungen zu fordern.

Die Annahme von N. PRINGSHEIM (3), wonach allgemein die Intensität der Atmung durch Belichtung gesteigert wird, wird durch das vorhandene Tatsachenmaterial keineswegs unbedingt gestützt. Nachdem eine Reihe von älteren Arbeiten, wie jene von WOLKOFF und MAYER für etiolierte Keimlinge, CAHOURS für Blüten, BORODIN (4) für beblätterte Sprosse, eine Beeinflussung der Atmung durch Licht, meist in der Richtung einer Steigerung wahrscheinlich gemacht hatten, lehrten die Untersuchungen von BONNIER und MANGIN (5), daß die Resultate nicht immer gleich ausfallen und daß sich für Pilze die Atmung durch Belichtung hemmen läßt. Die neuere Literatur bestätigt diese Auffassung. ROSÉ (6), der die Lichtwirkung auf die Atmung bei Pisum und Teucrium Scorodonia verfolgte, fand, daß nicht nur die Helligkeit, sondern auch das Entwicklungsstadium und die Art der Pflanze entscheidenden Einfluß auf den Ausfall der Versuche nimmt. Bezüglich Pilzen fand ELFVING (7) für eine Briaraea Hemmungseffekte durch Belichtung auf, die er als einen sekundären Einfluß auf die Atmung deutet. Ebenso gab PURIEWITSCH (8) an, daß die Atmungsintensität bei Pilzen durch Beleuchtung herabgesetzt wird, und LÖWSCHIN (9) konnte bei niederen Pilzen niemals ohne Mitwirkung aktinischer Erwärmung eine Förderung der Atmung durch Licht bei Pilzen auffinden. Im Gegensatze hierzu sind stimulierende Lichteffekte auf die Atmung von Pilzen durch SHORAWSKI angegeben, und KOLKWITZ (10) hat in einer sorgfältig methodisch ausgerüsteten Arbeit bei verschiedenen niederen Pilzen auf eine Erhöhung der Atmungsintensität durch 10—20 Minuten währende Bestrahlung durch elektrisches Bogenlicht hingewiesen. MAXIMOW (11), der hervorhob, daß in der Arbeit von KOLKWITZ nicht genügend auf einen Ersatz der Nährlösung Rücksicht genommen war, gab an, daß gut genährte junge Schimmelpilzkulturen keine merkliche

---

1) A. MEYER u. N. T. DELEANO, Ztsch. Bot., *3*, 657 (1911). — 2) H. A. SPOEHR, Bot. Gaz., *59*, 366 (1916). — 3) PRINGSHEIM, Mon.ber. Berlin. Ak., Nov. 1879. Jahrb. wiss. Bot., *12*, 288 (1881). — 4) BORODIN, Justs Jahresber. (1876), II, 920. PAUCHON, Compt. rend., *91*, 692 u. 864 (1880). DRUDE, Biolog. von Monotropa (1873), p. 57. — 5) BONNIER u. MANGIN, Compt. rend., *96*, 1075 (1883); *99*, 160 (1884); *102*, 123 (1886). Ann. Sci. Nat., *17*, 210; *18*, 293; *19*, 217. Bull. Soc. Bot. (1883), 235; (1884), 306; (1885), 175. — 6) E. ROSÉ, Rev. gén. Bot., *22*, 385 (1910). — 7) ELFVING, Stud. üb. d. Einwirk. d. Lichtes auf d. Pflanze (1890), p. 33. — 8) PURIEWITSCH, Bot. Zentr., *47*, 130 (1891). — 9) A. LÖWSCHIN, Beihefte bot. Zentr., *23*, I, 54 (1908). — 10) KOLKWITZ, Jahrb. wiss. Bot., *33*, 128 (1899). — 11) N. A. MAXIMOW, Zentr. Bakt., II, *9*, 193 (1902). Hier das Zitat der russ. Arbeit von SHORAWSKI.

Beeinflussung der Atmung durch Licht zeigen, hingegen alte schwächer ernährte Kulturen eine Stimulierung wohl aufweisen. Wenn man bedenkt, wie rasch eine an ultravioletten Strahlen reiche Lichtquelle auf lebende Zellen schädlich einwirkt, so kann man es nicht ausschließen, daß gewisse, aus geschädigten Zellen austretende Stoffe sekundär einen steigenden Einfluß auf die Atmung der resistenteren überlebenden Zellen ausüben könnten. DETMER und AEREBOE (1) sind der Ansicht, daß auch bei höheren Pflanzen eine Lichtwirkung auf die Atmungsintensität nicht anzunehmen sei.

IV. Einfluß von traumatischen Reizen. Daß bei verwundeten Pflanzenteilen eine ansehnliche Steigerung des Sauerstoffkonsums sowie der CO_2-Produktion zu beobachten ist, hat zuerst BOEHM (2) an zerschnittenen Kartoffeln festgestellt. Diese Reaktion wächst etwa 36 Stunden an und klingt sodann ziemlich rasch aus. Preßt man die Schnittflächen oder Teilstücke wieder aneinander an, so tritt das Respirationsmaximum erst am 6.—7. Tage ein. Daß diese Atmungssteigerung nach Verletzungen eine ganz generelle Erscheinung ist, haben die späteren Untersuchungen von STICH (3) ergeben. Nach STICHS Zahlen ist die Ausscheidung von CO_2 2 Stunden nach der Verletzung mitunter $3^1/_2$mal so groß wie vor der Verletzung; die Reaktion fällt jedoch bei den einzelnen Objekten verschieden stark aus. STICH fand bei einer Reihe von Objekten nachstehende Werte:

in mg CO_2	Keimlinge von Zea	Keimlinge von Brassica Napus	Keimlinge von Helianthus	Keimlinge von Faba	Keimlinge von Phaseolus	Blätter von Ilex
Unverletzt	15,5	25,8	21,2	17,1	18,3	5,3
Verletzt	17,0	30,6	22,6	24,9	24,2	9,3

in mg CO_2	Früchte von Datura	Wurzel von Pastinaca	Rhizom von Acorus	Rhizom von Polygonatum	Kartoffel	Kartoffel
Unverletzt	16,0	16,3	14,2	18,9	3,5	6,0
Verletzt	20,0	18,4	23,2	20,3	15,9	15,8

Die Dauer des Anstieges der Atmung war verschieden lang. Der Respirationsquotient wurde nach Verletzungen bedeutend kleiner gefunden als normal, wie sich aus den folgenden Werten für CO_2/O_2 ergibt.

	Kartoffel I	Kartoffel II	Kartoffel III	Tulpenzwiebel
Unverletzt	0,79	0,77	0,71	0,92
Verletzt	0,53	0,19	0,39	0,70

Aus den Untersuchungen von FRIEDRICH (4) über die Natur derjenigen Stoffe, die sich hauptsächlich bei der traumatisch gesteigerten Atmung vermindern, würde sich allerdings ergeben, daß in erster Linie Abnahme der Kohlenhydrate zu konstatieren ist und eine Anreicherung an Säuren.

PFEFFER und RICHARDS (5) wiesen sodann zuerst die erhöhte Wärmeproduktion durch die Steigerung des oxydativen Stoffwechsels nach Ver-

1) DETMER, Jenaische Ges. Med. u. Naturwiss. 1881. Ber. bot. Ges., *11*, 139 (1893). F. AEREBOE, Wollnys Forsch. Agr.phys., *16*, 450 (1893). — 2) J. BOEHM, Bot. Ztg. (1887), p. 671; Bot. Zentr., *50*, 200 (1892). — 3) C. STICH, Flora (1891), p. 15. — 4) R. FRIEDRICH, Zentr. Bakt., II, *21*, 330 (1908); Dissert. Halle 1908, p. 21. — 5) H. M. RICHARDS, Ann. of Bot., *10*, 531 (1896); *11*, 29 (1897). PFEFFER, Ber. Math.phys. Kl. Kgl. sächs. Ges. Wiss. Leipzig, 27. Juli 1896.

letzungen nach. Erhöhte Außentemperatur steigert nach TSCHERNIAJEFF (1) den stimulierenden Effekt von Verletzungen auf die Atmung nach der theoretisch zu erwartenden Beziehung.

Es sei sodann auf die durch KOLKWITZ festgestellte Steigerung der Atmung an grob geschroteten Gerstenkörnern hingewiesen, ferner auf Angaben von ZALESKI (2), und hinsichtlich Aspergillus auf die Untersuchungen von KOSINSKI (3). DOROFÉJEFF (4) untersuchte die Wirkung von Verletzungen auf die Atmung von Blättern. Hier ist die Intensitätssteigerung, besonders bei nicht sehr reichem Gehalte an Kohlenhydraten, ausgeprägt. Bei Knollen ist sofort nach der Verletzung eine bedeutende Steigerung des Respirationsquotienten zu beobachten, welche aber, wie RICHARDS und MAXIMOW (5) gezeigt haben, dadurch zu erklären ist, daß mit der Vergrößerung der freien Oberfläche eine bedeutende Menge der in den Geweben der Kartoffel angesammelten Kohlensäure zur Abscheidung kommt.

Untersuchungen von KRASSNOSELSKY (6) beziehen sich auf die Frage, ob im Preßsafte verletzter Pflanzen verstärkte enzymatische Wirkungen im Vergleich zum Preßsafte aus normalen Pflanzen zu konstatieren sind. Verwundete Zwiebeln liefern in der Tat einen aktiveren Preßsaft, so daß die genannte Autorin annimmt, daß die Stimulation der Atmung durch Traumen mit einer Vermehrung der Quantität der Atmungsenzyme zusammenhängt.

V. Einfluß des Wassergehaltes. Für normal vegetierende Pflanzen ist das Maximum der Atmung im Zustande ungestörter Turgeszenz vorhanden. Erfahrungen über den Einfluß des Wassergehaltes auf die Atmung von Blättern und anderen Organen sind in den wiederholt zitierten Untersuchungen von BONNIER und MANGIN mitgeteilt. Lufttrockene Organe, wenn sie überhaupt den lufttrockenen Zustand ohne Schaden überdauern, atmen nur sehr wenig, wie die Erfahrungen an ruhenden Samen, Moosen und Flechten beweisen. Literatur hierzu findet sich in § 3 angeführt. Wie sehr Befeuchtung bei ruhenden Samen die Atmung steigert, geht aus den ebenfalls schon zitierten Angaben von KOLKWITZ hervor, wonach lufttrockene Gerste pro Kilogramm bei 10—11 % Feuchtigkeitsgehalt in 24 Stunden nur 0,33—1,50 mg CO_2 produzierte, während von 15—16 % Feuchtigkeitsgehalt an die Atmung so rasch anstieg, daß sie bei 33 % Wassergehalt schon 200 mg CO_2 lieferte.

Interessante Untersuchungen von RAHN (7) betreffen den Einfluß der Korngröße des Bodens im Zusammenhang mit dem Wassergehalte auf die Bacterienflora der Erde. Wie zu erwarten, wachsen die aeroben Formen um so besser, je größer der Bodenkorndurchmesser ist. Damit genügende Sauerstoffversorgung stattfinde, muß die Dicke der Flüssigkeitsschichten um die Körner 10—20 μ betragen. Sinkt dieselbe unter 10 μ, so ist das Wachstum der Mikroben verzögert. Anaerobe werden durch eine weitere Vermehrung des Bodenwassergehaltes begünstigt.

Es ist natürlich nicht außer Acht zu lassen, daß durch die Atmung selbst der Wassergehalt innerhalb gewisser Grenzen zunehmen muß, wie es für gequollene Maiskörner durch BABCOCK (8) in der Tat nachgewiesen worden ist. Namentlich im Embryo ist die Bildung von Wasser

---

1) E. TSCHERNIAJEW, Ber. bot. Ges., *23*, 207 (1905). — 2) W. ZALESKI, Ebenda, *19*, 331 (1901). — 3) J. KOSINSKI, Jahrb. wiss. Bot., *37*, 156 (1901). — 4) N. DOROFÉJEW, Ber. bot. Ges., *20*, 396 (1902). — 5) N. A. MAXIMOW, Ber. bot. Ges., *21*, 252 (1903). — 6) T. A. KRASSNOSELSKY, Ebenda, *24*, 134 (1906). Soc. Imp. Nat. Pétersb., *36*, 25 (1906). — 7) O. RAHN, Zentr. Bakt., II, *35*, 429 (1912). — 8) S. N. BABCOCK, Research. Bull., *22*, 87 (1912). Wisconsin Exp. Sta.

durch den Respirationsakt nachweisbar. Auch reifende Früchte gewinnen an Wasser, indem sie an Gewicht abnehmen. Aus dem Tierreiche ist die Kleidermotte ein gutes Beispiel, deren Nahrung etwa 4—9% Wasser enthält, während die Tiere selbst 60% Wasser enthalten.

VI. Einfluß von Narkose. Daß Ätherdämpfe und Chloroformluft die Atmung steigern, entdeckte zuerst ELFVING (1), dessen Schüler LAURÉN (2) gleichfalls über diese Erscheinung berichtete. Wie die späteren Beobachtungen von JOHANNSEN, MORKOWIN, GERBER (3) zeigen, ist dies an den verschiedensten Objekten festzustellen. Auch neuere Untersuchungen von A. IRVING, THODAY (4) haben bestätigt, daß kleine Dosen Chloroform selbst bei längerer Einwirkungsdauer die Atmungsintensität erhöhen, und daß nach Aufhören der Narkose sich der normale Zustand wiederherstellt. Mittlere Chloroformdosen erzeugen zunächst Stimulation und bedingen sodann einen Abfall der Atmung unter den normalen Betrag. Noch größere Dosen endlich erzeugen sofortigen Abfall der Atmung. Für Äther fand ZALESKI, daß eine gewisse Äthermenge bei tagelanger Einwirkung die Atmungsenergie erheblich herabsetzt, während dieselbe Quantität Äther nach nur sechsstündiger Einwirkung eine beträchtliche Atmungssteigerung erzeugt. Vielleicht war es nur die zu lange fortgesetzte Wirkung des Äthers, welche in den Versuchen von BONNIER und MANGIN eine stimulierende Wirkung auf die Blätteratmung nicht zustande kommen ließ. Zu vergleichen wären auch die mit verschiedenen Urethankonzentrationen an Seeigeleiern angestellten Versuche von WARBURG (5). Die Narkotica wirken von allen chemischen Einflüssen auf die tierische und pflanzliche Atmung am schnellsten. PALLADIN (6) suchte zu eruieren, welcher Teil des Atmungsmechanismus bei der Wirkung narkotischer Stoffe auf die Atmung besonders betroffen wird, und kam zu dem Ergebnis, daß voraussichtlich eine vermehrte Überführung der Zymogene der Atmungsfermente in die aktiven Enzyme für die Stimulation durch Narkotica verantwortlich zu machen sein wird.

Nach WARBURG (7) hemmen Aldehyde die Atmung schon in sehr kleinen Dosen und man kann diesen Effekt durch Auswaschen der Substanz wieder beseitigen.

Daß man bei der Hemmung von vitalen Oxydationen durch Narkotica innerhalb der Zelle an Adsorptionsverdrängung und Oberflächeneffekte zu denken hat, ist naheliegend. Doch bleibt der von WARBURG (8) hinsichtlich der Hemmung der Verbrennung von Oxalsäure an Blutkohle durch indifferente Narkotica angestellten Vergleich vorläufig nur eine ganz allgemeine Betrachtung über derartige Möglichkeiten.

VII. Ozon, welches in der Atmosphäre in minimaler Menge stets vorkommt (250 l Luft enthalten nach PLESS und PIERRE 0.02 mg Ozon), übt in großer Verdünnung ebenfalls eine stimulierende Wirkung

---

1) F. ELFVING, Ofversigt af Finska Vet. Soc. (1886), *28*, — 2) LAURÉN, Bot. Zentr., *49*, 141 (1892). — 3) W. JOHANNSEN, Bot. Zentr., *68*, 337 (1896); N. MORKOWIN, Rev. gén. Bot., *11*, 289 (1899); C. GERBER, Soc. Biol. (1902), p. 1497. — 4) A. IRVING, Ann. of Bot., *25*, 1077 (1911); D. THODAY, Ebenda, *27*, 697 (1913). HAAS, Bot. Gaz., *67*, 377 (1919). — 5) O. WARBURG, Ztsch. physiol. Chem., *66*, 305 (1910); vgl. auch ebenda, *69*, 452 (1910). — 6) W. PALLADIN, Jahrb. wiss. Bot., *47*, 431 (1910). — 7) O. WARBURG, Ztsch. physiol. Chem., *79*, 421 (1912). — 8) O. WARBURG, Pflüg. Arch., *155*, 547 (1914).

auf die Atmung aus, während höhere Konzentrationen schädlich sind (**1**). Dies ist auch aus den Versuchen von TOLOMEI (**2**) an Bacterien und Hefe zu erkennen. Über die schädliche Wirkung von Ozon in größeren Mengen ersieht man nähere Daten aus den Arbeiten von SONNTAG (**3**), OHLMÜLLER (**4**), sowie RANSOM und FOULERTON (**5**).

VIII. Sonstige chemische Reizwirkungen werden auf die Atmung ebenso wie auf das Wachstum durch die verschiedensten Stoffe entfaltet. Dies trat schon in den ersten hierüber angestellten Untersuchungen durch JACOBI (**6**) deutlich zutage, durch die gezeigt wurde, daß die Atmung von Elodea und Myriophyllum durch Chloride (KCl, NaCl) durch KNO_3, Chinin, Antipyrin, Jod, Schilddrüse, in kleinen Dosen gesteigert wird. Die Atmung 3—4tägiger Erbsenkeimlinge wurde durch Jod in geringerem Maße stimuliert, ebenso ganz schwach und vorübergehend durch 0,67 % Oxalsäure. Die Versuche von MORKOWIN (**7**) beziehen sich auf die Atmungsstimulation durch viele Alkaloide, die auch bei der intramolekularen Atmung der Beta-Wurzeln sicherzustellen war. Für Hefe hat bereits SCHUETZENBERGER (**8**) Daten geliefert, für die Wirkung von Zink- und Eisensalzen, Mangan und Alkaloiden auf Aspergillus KOSINSKI (**9**). Leider entbehren alle diese Arbeiten noch eines umfassenden Untersuchungsplanes und bieten bloß kasuistische Angaben. Schon auf dem Gebiete der Neutralsalze begegnen wir in den Arbeiten von KELLNER, PORTHEIM, KRZEMIENIEWSKI und ZALESKI (**10**) manchen Widersprüchen, die nur durch eine eingehende Neubearbeitung dieser Fragen aufgeklärt werden können. Nur bezüglich der sekundären Phosphate der Alkalimetalle scheint übereinstimmend das Resultat einer Stimulierung erzielt worden zu sein, wie aus den Arbeiten von IWANOFF, ZALESKI und REINHARD, KOSTYTSCHEW (**11**) zu ersehen ist. Der letztgenannte Forscher vermutet, daß nur die alkalische Reaktion, welche sekundäre Alkaliphosphate verursachen, für den Effekt verantwortlich zu machen sei. In der Tat hat LOEB (**12**) durch eine Reihe von Studien gezeigt, daß die Atmung von Seeigeleiern durch schwache Basen deutlich stimuliert wird. Durch Antimon (Tartarus stibiatus) fand PALLADIN (**13**) die Atmung der Stengelspitzen von Faba beschleunigt, bei keimenden Pisum-Samen

---

1) S. STEIN, Sitz.ber. Niederrhein. Ges., 4. Jan. 1875. — **2**) G. TOLOMEI, Atti Accad. Linc. (1893), II, 354. — **3**) SONNTAG, Ztsch. Hyg., *8*, 95 (1890). — **4**) OHLMÜLLER, Arb. kais. Ges.amt, *8*, 228 (1892). — **5**) A. RANSOM u. A. FOULERTON, Zentr. Bakt., I, *29*, 900 (1901). — **6**) JACOBI, Flora, *86*, 289 (1899). — **7**) MORKOWIN, Rev. gén. Bot., *11*, 341 (1899); *13*, 109 (1901). Auch E. FEDER, Arch. Pharm., *242*, 680 (1904) über den Einfluß von Alkaloiden auf Oxydationen. MORKOVIN, Ber. bot. Ges., *21*, 72 (1903). — **8**) SCHUETZENBERGER, Compt. rend., *98*, 1061 (1884). Formaldehydwirkung: BENEDICENTI u. DE TONI, Atti Real. Ist. Venet. (1901/02), *61*, II. — **9**) J. KOSINSKI, Jahrb. wiss. Bot., *27*, 156 (1901). — **10**) KELLNER, Landw. Vers.stat., *17*, 408 (1874); v. PORTHEIM, Festschr. f. Wiesner, Wien 1908. KRZEMIENIEWSKI, Bull. Ac. Cracov. 1902. W. ZALESKI u. A. REINHARD, Biochem. Ztsch., *23*, 193 (1909); *27*, 451 (1910). Stimulation von Seeigeleier-Atmung durch reines NaCl: O. MEYERHOF, Ebenda, *33*, 291 (1911). Förderung durch Kali: J. STOKLASA, Beitr. zur Kenntn. d. Ernährung der Zuckerrübe. Jena 1916. — **11**) N. IWANOW, Bull. Ac. Pétersb. (1910), p. 303 u. 571; Biochem. Ztsch., *25*, 171 (1910); *32*, 74 (1911). W. LÖB, Ebenda, *32*, 43 (1911). ZALESKI u. REINHARD, Ebenda, *27*, 451 (1910). ZALESKI u. E. MARX, Ebenda, *43*, 1 (1912). A. REINHARD, Ber. bot. Ges., *28*, 451 (1910). KOSTYTSCHEW u. SCHELOUMOW, Jahrb. wiss. Bot., *50*, 157 (1912). — **12**) J. LOEB u. H. WASTENEYS, Biochem. Ztsch., *37*, 410 (1911). E. GRAFE, Ztsch. physiol. Chem., *79*, 421 (1912). LOEB u. WASTENEYS, Journ. biol. Chem., *14*, 355, 459, 469, 517 (1913); *21*, 153 (1915). — **13**) W. PALLADIN u. G. COHNSTAMM, Rev. gén. de Bot., *25* (bis), 539 (1914).

hingegen etwas verzögert. Er brachte dies in Zusammenhang mit dem „Atmungschromogen", welches bei Fabastengeln vorhanden ist, den Pisumkeimlingen aber fehlt. Der Atmungsquotient wird durch Brechweinstein nicht geändert. Weniger allgemeines Interesse bietet die Stimulation durch Selen (IWANOW); die bereits bekannte Stimulation durch Ferrosalze ist durch GALITZKY und WASSILIEFF (1) bestätigt; Uranwirkungen wurden durch AGULHON (2) studiert. Auch über Radiumwirkungen auf die Atmung sind einige Angaben vorhanden (3). Besondere Beachtung verdienen die Wirkungen von Blausäure auf die Atmung, da SCHROEDER (4) nachweisen konnte, daß hier einer der wenigen Fälle vorliegt, in denen nach völliger Sistierung der CO_2-Produktion wieder Erholung möglich ist. Ferner konnte dieser Autor zeigen, daß selbst bei völlig sistierter CO_2-Ausscheidung ein gewisser Rest der Sauerstoffaufnahme noch bestehen bleibt. Diese Wirkungen sind nach IWANOW (5) nur bei lebenden Geweben erzielbar und bleiben aus, sobald der Tod eingetreten ist.

Den Einfluß von Enzymlösungen auf die Sauerstoffatmung von Keimlingen (Faba) studierte LWOW (6). Takadiastase stimulierte, wogegen Emulsin ohne Wirkung war. Die Wirkung von Toxinen ist nur von PITINI (7) für die tierische Gewebeatmung geprüft worden. Eine stimulierende Wirkung auf die Atmung ist schließlich auch den durch Hefe vergorenen Zuckerlösungen und überhaupt Zyminextrakten eigen (8); es ist noch unsicher, welche Stoffe hierfür verantwortlich zu machen sind.

Bei experimentellen Arbeiten wird man, worauf NABOKICH (9) hingewiesen hat, zu beachten haben, daß Brom, Sublimat und andere zur Sterilisierung der Samen verwendeten Mittel vorübergehend die Atmung der Keimlinge stimulieren werden.

PALLADIN (10) hat mit Recht hervorgehoben, daß es sich bei allen beobachteten Atmungsstimulationen nicht um Vorgänge handelt, die man Katalysen vergleichen könnte, sondern vielmehr um Prozesse, welche die Bedeutung von Auslösungsvorgängen haben.

IX. Osmotische Einflüsse machen sich gleichfalls im Sinne einer Stimulation der Atmung innerhalb gewisser Grenzen der angewendeten Salzkonzentrationen geltend. Besonders MAIGE und NICOLAS (11) konnten zeigen, daß die Keimlingsatmung durch Zuckerlösungen gesteigert werden kann. Höhere osmotische Wirkungen setzen aber die Atmung ebenso herab wie Austrocknen der umgebenden Luft durch Chlorcalcium. Nach PROMSY (12) erhöht sich der respiratorische Koeffizient von Keimlingen unter der Wirkung von Glucose und organischen Säuren.

---

1) K. GALITZKY u. V. WASSILIEFF, Ber. bot. Ges., *28*, 182 (1910). — 2) H. AGULHON u. R. SAZERAC, Compt. rend., *155*, 1186 (1912). — 3) H. MICHEELS u. DE HEEN, Bull. Ac. Roy. Belg. (1905), p. 29. A. HÉBERT u. A. KLING, Compt. rend., *149*, 230 (1909). — 4) H. SCHROEDER, Jahrb. wiss. Bot., *44*, 409 (1907). Für tierische Atmung (Planarien) HYMNA, Amer. Journ. of Physiol., *48*, 340 (1919); CHILD, Ebenda, 372. — 5) N. IWANOW, Bull. Ac. Pétersb. (1910), p. 571. — 6) S. LWOW, Bull. Ac. Pétersb. (1911), 655. — 7) A. PITINI, Biochem. Ztsch., *25*, 257 (1910). Andere Giftwirkung auf die Gewebeatmung der Tiere: H. M. VERNON, Journ. of Physiol., *39*, 149 (1909). — 8) S. KOSTYTSCHEW, Biochem. Ztsch., *23*, 137 (1909); W. ZALESKI, Ber. bot. Ges., *31*, 354 (1913). — 9) NABOKICH, Ebenda, *21*, 279 (1903). Kritisches über CO_2-Bestimmung ferner bei E. B. COPELAND, Bot. Gaz., *35*, 82 (1903). — 10) W. PALLADIN, Bull. Acad. St. Pétersbourg (1910), p. 401. — 11) A. MAIGE u. G. NICOLAS, Compt. rend., *147*, 139 (1908). Rev. gén. Bot., *22*, 409 (1910). Ann. Sci. Nat. (9), *12*, 315 (1910); Bull. Soc. hist. nat. Afrique Nord, *1*, 77 (1910). — 12) Mlle G. PROMSY, Rev. gén. Bot., *24*, 313 (1912).

Auch die Atmung von Seeigeleiern fand WARBURG (1) durch osmotische Reize sehr erhöht.

X. Kohlensäure als Atmungsprodukt hemmt in größeren Konzentrationen die Atmung auch dann, wenn Sauerstoff so reichlich zugegen ist, daß von Sauerstoffmangel nicht die Rede sein kann. Im allgemeinen entfalteten bei Phanerogamen 4—15 % CO_2 in der umgebenden Luft bereits schädliche Wirkungen und schon SAUSSURE sah bei beschatteten Erbsenpflanzen 8 % CO_2-Gehalt der Luft nachteilig wirken. Im Sonnenlichte hingegen wird, wie gleichfalls SAUSSURE bekannt war, von grünen Pflanzen ein viel höherer CO_2-Partiärdruck vertragen, der nach GODLEWSKI (2) bis 10 % ansteigen kann, weil das Gas durch die Chloroplasten verarbeitet wird. CLAUDE BERNARD (3) beobachtete bei $^1/_6$ CO_2-Gehalt der Luft Hemmung der Keimung von Lepidium. Lactuca ist nach LINOSSIER (4) widerstandsfähiger. Nach DÉHÉRAIN und MAQUENNE (5) wird der Respirationskoeffizient bei Laubblättern auch in einer Atmosphäre von 40 % CO_2 nicht geändert. Der hemmende Einfluß hohen CO_2-Partiärdruckes bei Samen usw. ist nach KIDD (6) reversibel. Er wird beseitigt, wenn man die CO_2-Konzentration genügend stark herabsetzt. Das gleiche gilt übrigens auch von der anaeroben Atmung. Ob der Ruhezustand der Samen wirklich, wie KIDD annimmt, von CO_2-Anhäufung diktiert wird, ist mir zweifelhaft.

Anschließend sei auch auf Angaben über Störung der Protoplasmaströmung durch CO_2 [KÜHNE, LOPRIORE (7)], über Wirkungen auf die Keimung von Pilzconidien (LOPRIORE), über CO_2-Einwirkung auf Bacterien [FRAENKEL, FRANKLAND (8)] kurz hingewiesen. Für das Keimen der Pollenkörner und das Wachstum der Pollenschläuche gab LOPRIORE eine förderliche Wirkung geringer CO_2-Konzentrationen von 1 bis 10 % an, was nicht ohne Analogie mit der Tierphysiologie steht.

XI. Ernährungseinflüsse. Die Abhängigkeit der Atmung von dem Ernährungsgrad wie vom Ernährungsmodus ist eine vielseitige. Hier sollen nur die Ergebnisse hinsichtlich der Abhängigkeit der Atmungsintensität und der Relation CO_2/O_2 ihre Besprechung finden, während zahlreiche andere Ernährungseinflüsse in den folgenden Paragraphen ihre Darstellung erfahren. KOSINSKI hat gezeigt, wie stark Aspergillus niger bei Eintritt des Hungerzustandes mit einem Sinken der Atmungstätigkeit reagiert. Fügt man dem Pilz neue Nährlösung hinzu, so erhebt sich die Atmung wieder auf die frühere Höhe. Im Hungerzustand atmet der Pilz auf Kosten seiner Körpersubstanzen. Es ist nicht auffallend, daß bei diesem Wechsel der Qualität des Atmungsmaterials die Relation CO_2/O_2 sich ändert; der Quotient wird nach KOSINSKI kleiner. Aber auch plötzliche Konzentrationsänderungen des Nährsubstrates äußern eine Wirkung auf die Atmung [KOSINSKI, PALLADIN (9)]. Bei Konzentrationssteigerung zeigt die Atmung eine Schwächung, bei

---

1) O. WARBURG, Ztsch. physiol. Chem., *57*, 1 (1908); *60*, 443 (1909). — 2) E. GODLEWSKI, Arbeit. bot. Inst. Würzburg, *1*, 243 (1873). — 3) CLAUDE BERNARD, Leçon sur les effets des subst. toxiques (1883), p. 200. — 4) LINOSSIER, Compt. rend., *108*, 820. — 5) DÉHÉRAIN u. MAQUENNE, Ann. agron., *12* (1886). — 6) FR. KIDD, Proc. Roy. Soc., *87*, B, 609 (1914); *89*, 612, 136 (1915). — 7) LOPRIORE, Jahrb. wiss. Bot., *28*, 571 (1895); KÜHNE, Unters. über das Protoplasma (1864), p. 106; G. SCHUSTER, Dissert. Leipzig 1913. — 8) C. FRAENKEL, Ztsch. Hyg., *5*, 332 (1889). P. F. FRANKLAND, Ebenda, *6*, 13 (1889). — 9) PALLADIN u. KOWLEFF, Rev. gén. Bot., *14*, 497 (1902).

Konzentrationsverminderung eine Steigerung ihrer Intensität. Von einschlägigem Interesse sind sodann die Erfahrungen von KRZEMIENIEWSKI (**1**) über den Einfluß der Zufuhr und des Mangels von Mineralnährsalzen auf die Keimung von Samen. So lange in den ersten Keimungstagen dem Nährgewebe die nötigen Mineralsalze noch im Überflusse zur Verfügung stehen, kann man keinen Einfluß der An- und Abwesenheit von Mineralsalzen im Substrate auf die Atmung der Keimpflanzen feststellen. Wenn aber das Maximum der großen Atmungsperiode überschritten ist, so kann man bei Rhaphanuskeimlingen durch Zufuhr von Mineralstoffen sowohl Steigerung des Sauerstoffkonsums als Steigerung der CO_2-Produktion bewirken. Die Relation CO_2/O_2 bleibt ungeändert. Kali und NO_3 scheinen hierbei eine Hauptrolle zu spielen (**2**).

Die Art der Zusammensetzung der Nahrung spielt eine hervorragende Rolle sowohl hinsichtlich der Atmungsintensität als hinsichtlich des Verhältnisses zwischen O_2-Konsum und CO_2-Produktion. Für Hefe hat schon SCHUETZENBERGER (**3**) konstatiert, daß Zufügung von Invertzucker, Äthylalkohol, Natriumacetat, Saccharose, Lactose, Mannit oder Glycerin den O_2-Konsum erheblich steigert, allerdings wurden noch nicht hierbei die chemischen Stimulationen der Atmung berücksichtigt. MÜLLER-THURGAU (**4**) fand sodann bei Knollen eine bedeutend gesteigerte Atmung nach sehr starker Stickstoffzufuhr. Jene strenge Abhängigkeit der Atmungsintensität vom Eiweißgehalte der Organe, wie sie PALLADIN (**5**) forderte, besteht allerdings nicht zu recht. Die Atmung von Aspergillus wird nach KOSINSKI am kräftigsten durch Zuckerzufuhr gesteigert, weniger durch Weinsäure, noch weniger durch Glycerin.

Die Chinasäure dürfte nach KUNSTMANN (**6**) in ihrem Respirationswerte mindestens dem Rohrzucker gleichzustellen sein.

PURIEWITSCH (**7**) war bemüht, die Relation CO_2/O_2 bei Aspergillus unter Darreichung verschiedener Respirationsmaterialien zu eruieren, unter gleichzeitiger Abänderung der Konzentration. In der Tat war bei Glucose, Mannit und Saccharose ein Wachsen des Quotienten mit Ansteigen der Konzentration zu konstatieren, welches bei 10% Zuckergehalt des Substrates sein Maximum erreichte und in höher konzentrierten Zuckerlösungen wieder abnahm. Bei Verwendung von Weinsäure war jedoch die Konzentrationsänderung ohne Einfluß auf die Größe des Respirationsquotienten. Bei den zusammengesetzten Zuckerarten ist der Quotient kleiner als bei Glucose, vielleicht im Zusammenhange mit der geringen Herabsetzung des O-Gehaltes. Auch die O-reiche Weinsäure erzeugt einen doppelt so hohen CO_2/O_2-Wert wie Milchsäure. Bezüglich organischer Säuren wären auch Angaben von GERBER (**8**) zu vergleichen. In der Regel kommt, wie PURIEWITSCH darlegt, die Änderung von CO_2/O_2 durch Änderungen in der CO_2-Produktion zustande, welche von 28% bis 120% schwanken konnte, während die Schwankungen des O_2-Verbrauches 35% nicht überschritten. Übrigens hatte bereits früher DIAKONOW (**9**) darauf aufmerksam gemacht, welche Differenzen

---

1) S. KRZEMIENIEWSKI, Bull. Ac. Cracov., Mars 1902. — **2**) Für Kali auch J. STOKLASA, Ernähr. der Zuckerrübe. Jena 1916. — **3**) SCHUETZENBERGER, Compt. rend., *118*, 1061 (1884). — **4**) MÜLLER-THURGAU, Justs Jahresber. (1890), I, 93. — **5**) W. PALLADIN, Rev. gén. Bot., *8*, 225 (1896). — **6**) KUNSTMANN, Dissert. Leipzig (1895), p. 40. — **7**) K. PURIEWITSCH, Ber. bot. Ges., *16*, 290 (1898). Jahrb. wiss. Bot., *35*, H. IV (1900). — **8**) C. GERBER, Compt. rend., *124*, 162 (1897). Compt. rend. Assoc. pour l'Avanc. Sci. Congrès Nantes 1898. — **9**) N. DIAKONOW, Ber. bot. Ges., *5*, 115 (1887).

der Quotient CO_2/O_2 bei Darreichung verschiedener Atmungsmaterialien zeigen kann. DIAKONOWS Darlegungen über die Verschiedenheiten in den bei der Veratmung bestimmter Stoffe gelieferten CO_2- und H_2O-Quanten gegenüber den an denselben Stoffen in Verbrennungsanalysen erhaltenen Werten, verlieren durch die seitens PURIEWITSCH ermittelten Zahlen wesentlich an Bedeutung. Es ist übrigens möglich, daß die Werte für die Verbrennung von Stoffen im Organismus ganz anders ausfallen als in der Verbrennungsanalyse, weil sekundäre Prozesse größere oder geringere Abänderungen herbeiführen können.

Für verschiedene Heferassen haben WOSNESSENSKI und ELISSEEFF (1) eine Reihe von Daten über die Größe des Atmungsquotienten gesammelt. Auch hier ergab sich eine Abhängigkeit vom Nährsubstrate (variiert wurde die Stickstoffquelle), ebenso eine Verschiedenheit durch die Heferasse. Die Quotienten hatten infolge der gleichzeitig vor sich gehenden Alkoholgärung mit Ausnahme von Schizosaccharomyces Pombé hohe Werte. Hinsichtlich des Atmungsgaswechsels erübrigt noch zu bemerken, daß die auf ältere Angaben von KABSCH, BORSCZOW und RISCHAWI fußende Vermutung von SACHS, daß auch Stickoxydul die Atmung unterhalten könne, sich durch die Untersuchungen von COSSA und DETMER (2), sowie von H. MOELLER (3) nicht bestätigen ließ. Erwähnt sei, daß nach WACHHOLTZ und WORGITZKI (4) durch Mehlwürmer Kohlenoxyd reichlich zum Verschwinden gebracht wird. Möglich ist es, daß sehr kleine Mengen flüchtiger organischer Stoffe im Prozesse der Sauerstoffatmung produziert werden. In der Tat hat KNOCH (5) konstatiert, daß durch die Anhängsel der Victoria regia-Blüte bei Beginn der Erwärmung dieser Organe ein fruchtätherähnlich riechender flüchtiger Stoff erzeugt wird, dessen Natur sich noch nicht näher bestimmen ließ. Die Produktion dieser Substanz schien von dem Stattfinden der Sauerstoffatmung abzuhängen.

XII. Elektrizität. KNIGHT und PRIESTLEY (6) prüften die pflanzliche Sauerstoffatmung unter variierten elektrischen Bedingungen, ohne ein bestimmtes Ergebnis erhalten zu können. Bei stärkeren Strömen kann natürlich durch Temperatursteigerungen eine sekundäre Beeinflussung der Atmung erfolgen.

§ 7.

Produktion von Wärme in der Sauerstoffatmung und Erzeugung von Licht.

Da pflanzliche Atmungsprozesse in der Regel keine höhere Intensität erreichen, als die Atmung poikilothermer Tiere, und mangels Vorrichtungen zur Konstanthaltung der Innentemperatur ein fortwährender Wärmeausgleich zwischen dem Pflanzenkörper und dessen Umgebung stattfindet, so läßt sich quantitativ die Wärmeproduktion durch Pflanzenatmung nur durch die calorimetrische Methodik messend beurteilen, wie sie BONNIER (7) und RODEWALD ausgedehnt angewendet haben. Doch erlaubt

---

1) E. WOSNESSENSKY u. E. ELISSEEFF, Zentr. Bakt., II, *10*, 629 (1903). — 2) DETMER, Landw. Jahrb. (1882), 213. — 3) H. MOELLER, Ber. bot. Ges., *2*, 35 (1884). — 4) F. WACHHOLTZ u. F. WORGITZKI, Pflüg. Arch., *112*, 361 (1906). — 5) E. KNOCH, Unters. über d. Morphol. u. Biol. d. Blüte von Victoria (1897), p. 38. Biblioth. bot. — 6) R. C. KNIGHT u. J. H. PRIESTLEY, Ann. of Bot., *28*, 135 (1914). — 7) G. BONNIER, Compt. rend., *102*, 448 (1886). Auch K. v. KÖRÖSY, Ztsch. physiol. Chem., *86*, 383 (1913).

bereits strenge Isolierung des atmenden Materials, wie sie durch Einbringen in außen versilberte DEWAR-Gefäße erreicht wird (1), in vielen Fällen wie bei Keimlingen, Blättern und Blüten den Nachweis einer sehr beträchtlichen Temperatursteigerung durch Sauerstoffatmung. Außerdem gibt es aber eine Reihe von Fällen, in denen pflanzliche Atmungsvorgänge so lebhaft sind, daß schon das Temperaturgefühl der Fingerhaut oder ein gewöhnliches Thermometer ohne weitere Hilfsapparate die Gegenwart eines bedeutenden Temperaturgefälles zwischen Pflanze und Umgebung nachzuweisen gestattet. Bei gewissen Bacterien erreichen die Erwärmungsgrade so hohe Werte, wie sie selbst bei der Warmblüteratmung nicht angetroffen werden.

Zu bedenken ist jedoch, daß nicht alle nachweisbaren Temperaturerhöhungen bei Pflanzen durch Sauerstoffatmung bedingt sein müssen, wie schon die Erwärmung quellender Samen, die partiell durch den Quellungsprozeß, partiell durch Atmung bedingt ist, oder z. B. die Wärmebildung durch Alkoholgärung (2) lehrt.

Die Beobachtungen älterer Physiologen, welche sich bemühten, durch Temperaturmessungen im Innern von Bäumen eine Eigenwärme der Pflanzen nachzuweisen (3), haben aus mancherlei Gründen hier keine Bedeutung für uns. Wichtig wurde erst die Beobachtung von LAMARCK (4), daß der in Entwicklung befindliche Kolben von Arum maculatum sich deutlich wärmer anfühlt, als seine Umgebung (1777). SENEBIER (5) bestätigte dies durch Messungen und fand, daß die Erwärmung in reinem Sauerstoffgase besonders lebhaft wird. Der Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Sauerstoffatmung wurde besonders in den Untersuchungen von SAUSSURE (6) ausführlich dargetan, denen sich Arbeiten von VROLICK und DE VRIESE (7), sowie von DUTROCHET (8) anreihten. Zahlenangaben über die Relation zwischen der entwickelten Wärme und dem O_2-Verbrauch lieferte GARREAU (9). Bei Ar. maculatum ist die Erwärmung des Spadix relativ unbedeutend. Ar. italicum ergab in Versuchen von GR. KRAUS (10) am Spadix als höchsten erzielbaren Thermometerstand 44,7 ° C, oder 27,7 ° über der Außenlufttemperatur. SANDERS (11) fand, daß sich der Effekt durch Verwundung noch steigern läßt. Bei Philodendron macrophyllum wird nach KRAUS (12), der an einer Reihe von tropischen Araceen die Wärmebildung untersuchte, etwa ein Drittel der im Spadix enthaltenen Stärke- und Zuckermenge verbraucht. LEICK (13), der bei Monstera deliciosa den Erwärmungsvorgang während des Aufblühens verfolgte, konnte deutliche Tagesmaxima der

1) GEO. J. PEIRCE, Bot. Gaz., *46*, 205 (1908); *53*, 89 (1912). — 2) Hierzu: O. MOHR, Woch.schr. f. Brau., *31*, 394 (1914). H. ZIKES, Allg. Ztsch. Bierbrau., *41*, Nr. 11 (1913). — 3) z. B. J. HUNTER, Phil. Trans. (1775), II, 443; (1778), p. 9. CL. BJERKANDER, Crells Ann. (1792), II, 172. SOLOMÉ, Ann. de Chim., *40*, 113 (1802). G. SCHÜBLER, Pogg. Ann., *10*, 581 (1827). MEYEN, Physiologie, II, 164. VAN BEEK u. BERGSMA, Compt. rend., *9*, 328 (1839); *10*, 36 (1840). E. LEICK, Nat.wiss. Ver. Neuvorpommern u. Rügen, *44*, 1 (1912). — 4) LAMARCK, Flora française (1777). TREVIRANUS, Physiologie, II, 689 (1838). — 5) SENEBIER, Physiol. végétale, III, 314 (1800). — 6) SAUSSURE, Ann. Sci. Nat., *21*, 285 (1822). Ann. Chim. et Phys. (2), *21*, 279 (1822). — 7) VROLICK u. DE VRIESE, Compt. rend., *11*, 771 (1840); Ann. Sci. Nat., *5*, 140 (1836). — 8) DUTROCHET, Ebenda, *13*, 1 (1840). Compt. rend., *8*, 741; *9* 613 (1839). — 9) GARREAU, Ann. Sci. Nat. (3), *16*, 250 (1851). GÄRTNER, Flora (1842), Bd. I, Beiblätt. 1. — 10) GR. KRAUS, Abhandl. Naturf. Ges. Halle *16*, (1882). ARCANGELI, Nuov. Giorn. Bot., *15*, 72 (1883). — 11) C. B. SANDERS, Rep. Brit. Assoc. York 1906, p. 739 (1907). — 12) GR. KRAUS, Ann. jard. bot. Buitenzorg, *13*, 217 (1896). — 13) E. LEICK, Dissert. Greifswald 1910; Mitteil. Naturwiss. Ver. Neuvorpommern u. Rügen, *43*, 16 (1912).

Temperatur unterscheiden, von denen jenes des zweiten Tages, welches mit der Pollination zusammenfällt, das höchste ist. Dem genannten Autor zufolge ist die Erwärmung des Araceenkolbens als blütenbiologische Einrichtung anzusehen; es lassen sich eine Reihe von Typen unterscheiden (**1**).

Die Selbsterwärmung anderer Blüten hat zuerst SAUSSURE näher erforscht, dem es auffiel, daß sich die männlichen Sexualorgane durch besonders starke Wärmeproduktion auszeichnen. CASPARY (**2**) hat die Wärmebildung an den Blüten der Victoria regia zuerst studiert. Nach den neueren Studien von KNOCH (**3**) liegt für die isolierten Anhängsel der Victoria-Blüte, welche am stärksten Wärme erzeugen, die maximale Erwärmung etwa 12° C über der Lufttemperatur, für die Staubblätter und „Schließzapfen" jedoch nur 6° über der Außentemperatur. Sehr starke Erwärmung zeigt nach KRAUS auch der männliche Kolben von Ceratozamia longiflora (38,5° C, oder 11,7° über der Lufttemperatur von Buitenzorg), ferner der Blütenkolben der Palme Bactris speciosa. Bei Cereus ist die Blütenwärme nach LEICK (**4**) zwar meßbar, doch gering und ohne ökologische Bedeutung.

GOEPPERT (**5**) stellte zuerst bei keimender Gerste die Wärmebildung fest und maß die Temperaturerhöhung an einer Anzahl verschiedener anderer keimender Objekte. BONNIER (**6**) studierte den Gang der Wärmeproduktion während der Keimung fortlaufend calorimetrisch. Mit Hilfe von DEWAR-Gefäßen ist es leicht möglich, Temperaturen von von 30—40° C und mehr, bei keimenden Samen zu beobachten. Noch höhere Temperaturen treten erst nach längerer Zeit auf und sind wohl bereits durch bacterielle Zersetzungen bedingt. Bezüglich der Wärmebildung an keimenden Kartoffelknollen sei auf die Arbeit von DEVAUX (**7**) verwiesen. Die Wärmebildung nach Verwundung, die bereits oben näher gewürdigt wurde, findet sich in einer neuen Studie von TISSEN (**8**) kritisch behandelt. Diese Reaktion dauert $1/2$ bis 3 Tage, ist am bedeutendsten in der Nähe der Wundfläche und bewegt sich um einen Mittelwert von 0,04° C über der umgebenden Temperatur; das Maximum wird sehr rasch erreicht.

Die Untersuchungen von DUTROCHET (**9**) über die Wärmebildung an grünen Pflanzenteilen sind erst in neuerer Zeit an Laubblättern wieder aufgenommen worden. Die Studien von SMITH (**10**) über die Innentemperatur tropischer Laubblätter berühren allerdings unser Thema nur teilweise, da größtenteils Insolationseffekte berücksichtigt worden sind, von denen die Oxydationseffekte nicht geschieden erscheinen. PAVARINO (**11**) berichtet über die Wärmeproduktion an exoascuskranken Pfirsich-

---

1) ER. LEICK, Ber. dtsch. bot. Ges., *33*, 518 (1915); Biol. Zentr.bl., *36*, 241 (1916). — **2**) CASPARY, Flora (1856), p. 219. — **3**) E. KNOCH, Unters. über die Morphol. u. Biol. der Blüte von Victoria regia (1897), p. 38 [Biblioth. bot.] — **4**) ER. LEICK, Ber. dtsch. bot. Ges., *34*, 14 (1916). — **5**) GOEPPERT, Wärmeentwickl. in d. leb. Pfl. (1832). — **6**) BONNIER, Wollnys Forsch., *4*, 82 (1881). Compt. rend., *102*, 448 (1886). Ann. Sci. Nat. (7), *18* (1892). — LEICK, Beihefte z. bot. Zentr., *33*, I, 309 (1917). — **7**) DEVAUX, Bull. Soc. bot., *37*, 168 (1890). — **8**) H. TISSEN, Beitr. Biol. d. Pfl., *11*, 53 (1912). Methodisches bei A. V. HILL, Ergebn. d. Physiol., *15*, 340 (1915). — **9**) DUTROCHET, Ann. Sci. Nat., *13*, 1 (1840); Compt. rend., *8*, 741; *9*, 613 (1839). — **10**) A. M. SMITH, Ann. Roy. Bot. Gard. Peradeniya, *4*, 229 (1909). Innentemperatur von Coniferennadeln: J. H. EHLERS, Amer. Journ. of Bot., *2*, 32 (1915); Xerophyten: H. W. PEARSON, Ann. Bolus Herbar., I, *2*, 41 (1914). ZACH, Naturw. Woch.schr., *18*, 336 (1919). — **11**) L. PAVARINO, Rivist. Patol. veget., *4*, 3 (1909).

blättern. MOLISCH (1) jedoch machte die interessante Erfahrung, daß abgetrennte Laubblätter, unter hinreichender Wärme-Isolation, sehr rasch eine sehr bedeutende Erwärmung infolge ihrer lebhaften Atmung zeigen, die binnen 15 Stunden bis über 50° C hinaufgehen kann. Späterhin stellt man noch ein zweites Temperaturmaximum fest, das aber nun bacteriellen Zersetzungsvorgängen seine Entstehung verdankt.

Für verschiedene Hymenomyceten und Gasteromyceten wurde die Temperaturerhöhung durch die Atmung zuerst durch ARCANGELI (2) gemessen, für Hefe durch EFFRONT (3). COHN (4) führte die von ihm beobachtete hohe Erwärmung von keimender Gerste bis 64,5° C auf den darin vorhandenen Aspergillus fumigatus zurück. Doch wurde erst durch neuere Studien die Existenz von Schimmelpilzen, die bei sehr hohen Temperaturen gedeihen, unzweideutig gezeigt. MIEHE (5) bezeichnet alle Lebewesen, welche sich durch ein hochgelegenes Temperaturminimum und -maximum auszeichnen, als Orthothermophile. Dieselben können entweder selbst diese Temperatur erzeugen, sind nach dem Ausdrucke von FERD. COHN (6) „thermogen", oder entwickeln sich an Orten, welche derartige Temperaturen aufweisen, als eine eigenartige Pilz- und Bacterienflora. Thermotolerante Organismen sind nach MIEHE solche, welche zwar bei niederer Temperatur noch wachsen, jedoch ein hohes, um 50° C gelegenes Maximum besitzen. Psychrotolerant wären endlich solche zu nennen, die zwar bei höheren Temperaturen um 40° am besten gedeihen, doch auch bei niederen Temperaturen noch wachsen. Thermotolerant sind nach SARTORY (7) Penicillium repandum und hirsutum, sowie Aspergillus Sartoryi, die sämtlich bei 48—50° gut wachsen. Thermophil sind nach VELICH (8) Sepedonium thermophilum ovosporum, Actinomyces spinophorus. Erwähnt sei noch JOHNSONS Saccharomyces thermantitonum (9). Zu den echten Thermophilen gehört ferner der von MIEHE entdeckte interessante Thermoascus aurantiacus, ferner Thermomyces lanuginosus Tsiklinsky, dessen Minimum nach GRIFFON und MAUBLANC (10) bei 20—30° und dessen Maximum bei 60° liegt, Mucor pusillus, Penicillium Dupontii (50°), sodann der neuerdings von MIEHE (11) beschriebene Pilz Thermoidium sulfureum. JOURDE (12) zählte noch als thermophil auf verschiedene Aspergillusarten und Poecilomyces Varioti.

Von Bacterien sind gegenwärtig eine ganze Reihe von Formen bekannt, die sich durch starke Wärmebildung auszeichnen, also thermogen sind oder sonst nur bei Temperaturen gedeihen, wo die Konkurrenz der gewöhnlichen Luftformen bereits ausgeschlossen ist. LEMCKE (13) war es, der zuerst die sich bis zu 57° C steigernde Wärmezunahme frischen Heues auf die Atmungstätigkeit aerober Bacterien zurückführen wollte; er nannte Bacill. subtilis als die Ursache dieser Erscheinung. Schon

---

1) H. MOLISCH, Bot. Ztg., *66*, I, 211 (1908); Ztsch. f. Bot., *6*, 305 (1914). M. SPARGO, Plant World, *15*, 277 (1912). — **2**) ARCANGELI, Nuov. Giorn. Bot., *21*, 405 (1889). Hutpilze ferner R. FALCK, Beitr. Biol. d. Pfl., *9*, I, (1904). — **3**) EFFRONT, Justs Jahresber. (1898), I, 165. — **4**) F. COHN, Jahresber. Schles. Ges. (1890), Breslau 1891. — **5**) H. MIEHE, Verhandl. Naturf. Ges. 1907, II, *1*, 240. — **6**) F. COHN, Naturwiss. Woch.schr., *9*, 331 (1894). — **7**) A. SARTORY u. H. SYDOW, Ann. mycol., *11*, 156 (1913). SARTORY u. BAINIER, Bull. Soc. Mycol., *29*, 367 (1913). — **8**) A. VELICH, ref. Bot. Zentr., *128*, 416; *129*, 387 (1915). — **9**) Vgl. EULER u. LAURIN, Biochem. Ztsch., *97*, 156 (1919). — **10**) GRIFFON u. MAUBLANC, Bull. Soc. Mycol., *27*, 68 (1911). — **11**) H. MIEHE, Ber. bot. Ges., *25*, 510 (1907). — **12**) A. JOURDE, Thèse Pharm. Paris 1908. — **13**) LEMCKE, Schrift. Naturf. Vereins. Königsberg, *33*, 122 (1892).

früher hatte aber MIQUEL (1) als Bacill. thermophilus eine Form beschrieben, welche 70° C ohne Schädigung aushält. Seitdem sich COHN eingehend mit der merkwürdigen Selbsterwärmung von Heu, Dünger, Baumwollabfällen näher befaßt hatte, blieb dieser Prozeß im Mittelpunkte des Interesses. BOEKHOUT und OTT DE VRIES (2) sind die hauptsächlichen Vorkämpfer der Ansicht, wonach die Selbsterhitzung des Heues von Anfang an ein Oxydationsprozeß sei, der durch die sich erhöhende Temperatur sich selbst beschleunigt und von Mikroben völlig unabhängig ist. Auch TSCHIRCH (3) stellt als Ursache der Entzündung von Heustöcken enzymatische Reduktionsprozesse, die sich intrazellular abspielen und zur Abspaltung von Sauerstoff führen, in den Vordergrund. Gegen diese Theorien hat MIEHE (4) eine Reihe wichtiger Gegenargumente beigebracht. Es wurde gezeigt, daß man durch 10 Minuten langes Erhitzen auf 100° das Heu seiner Erhitzungsfähigkeit berauben kann. Die Erhitzungsfähigkeit läßt sich jedoch wiederherstellen, wenn man das Material mit einer nicht sterilisierten Heuaufschwemmung zusammenbringt. Deshalb wären Mikrobien, und zwar in erster Linie ein thermophiler Bacillus und Thermoidium, als Erreger der Selbsterhitzung anzusehen. Auch MAYER sowie DÜGGELI (5) halten Mikroben für die Ursache der Selbsterhitzung von Heu. Der von MIEHE angegebene Bacill. calfactor besitzt sein Optimum bei 60° C. Große Heumassen können so starke Erhitzung erfahren, daß Selbststerilisierung eintritt.

Thermophile Bacterien sind in neuerer Zeit noch vielfach aufgefunden worden. RABINOWITSCH (6) beschrieb eine Reihe solcher Formen, die unter 55—56° nicht wachsen; KEDZIOR (7) gab eine thermophile Cladothrixform an, DUPONT (8) isolierte zwei thermophile Bacillen aus Dünger; RUSSEL und HASTINGS (9) fanden in Milch einen Micrococcus, welcher erst bei 76° C abstirbt. KROULIK (10) beschrieb thermophile Cellulosegärer aus Erdboden und GEORGEVITCH (11) einige thermophile Formen aus warmen Quellen in Serbien. Auch aus tropischen Ländern sind solche Formen bekannt. So gibt es nach DE KRUYFF (12) in Java viele derartige Formen und NÈGRE (13) wies im Sande der Sahara zwei staphylococcenartige Formen als thermophile Bacterien nach. Die Untersuchungen von NOACK (14) zeigten, daß die thermophilen Formen gewöhnliche Temperaturen lange Zeit ertragen und daß ihre Kälteresistenz so groß ist, daß solche Mikroben bei keiner

---

1) MIQUEL, Chem. Zentr. (1889), I, 595. — 2) F. W. J. BOEKHOUT u. J. OTT DE VRIES, Zentr. Bakt., II, *18*, 27 (1907); *21*, 398 (1908); *23*, 106 (1909); *15*, 568 (1905); *12*, 675 (1904); *44*, 290 (1915). — 3) A. TSCHIRCH, Mitteil. Naturf. Ges. Bern 1917. Vgl. auch J. F. HOFFMANN, Dinglers polytechn. Journ., *333*, 63 (1918). JORDI, Mitteil. Naturf. Ges. Bern 1917, p. 28 (1918). — 4) H. MIEHE, Arbeit. Dtsch. Landw. Ges. (1905), Heft 111, p. 76. Medizin. Klinik (1907), Nr. 18. Die Selbsterhitzung des Heues. Jena 1907. — 5) A. MAYER, Milch-Ztg., *34*, 550 (1905); M. DÜGGELI, Naturw. Ztsch. Land- u. Forstwirtsch., *4*, 466 (1906). Selbsterhitzung von Produkten der Zuck. Ind.: A. SCHÖNE, Dtsch. Zuck. Ind., *36*, 608 (1911). Thermogene Bacterien: BEHRENS in Lafars Handb. techn. Mykol., *1*, 601. C. GORINI, Atti Acc. Lincei (5), *23*, I, 984 (1914). R. BURRI, Landw. Jahrb., *33*, 23 (1919). — 6) LYD. RABINOWITSCH, Ztsch. Hyg., *20*, 154 (1895). — 7) KEDZIOR, Arch. Hyg., *27*, 328 (1896). TSILINSKY, Beihefte bot. Zentr., *8*, 373 (1898). — 8) DUPONT, Compt. rend., *134*, 1449 (1902). — 9) RUSSELL u. HASTINGS, Zentr. Bakt., II, *8*, 339 (1902). G. CATTERINA, Ebenda, *12*, 353 (1904). V. OPRESCU, Arch. Hyg., *39*, 164 (1898). G. MICHAELIS, Ebenda, *36*, 285 (1900). — 10) A. KROULIK, Zentr. Bakt., II, *36*, 339 (1912). — 11) P. GEORGEWITCH, Ebenda, *27*, 150 (1910). Arch. Hyg., *72*, 201 (1910). — 12) E. DE KRUYFF, Bull. Dép. Agr. Ind. Néerl., *30*, 1 (1909). Zentr. Bakt., II, *26*, 65 (1910). — 13) L. NÈGRE, Soc. Biol., *74*, 814 (1913). — 14) K. NOACK, Jahrb. wiss. Bot., *51*, 593 (1912).

höheren Temperatur den Erfrierungstod erleiden dürften als andere Pflanzen. Auch haben KOCH und HOFFMANN (1) darauf aufmerksam gemacht, daß thermophile Formen sehr verschiedene Temperaturansprüche stellen können, wenn sie in Erde oder auf künstlichem Substrate vegetieren. Während sie auf künstlichem Substrate bei 28—30° noch gar nicht wachsen, kann im Boden bereits bei solchen Temperaturen eine reichliche Vermehrung stattfinden. Auch wären hinsichtlich einschlägiger Fragen die von BLAU (2) für die Temperaturmaxima für Sporenbildung und Sporenkeimung vieler Bacterien, darunter auch thermophiler Formen, gegebenen Daten zu berücksichtigen.

Bei Algen kommen nur thermotolerante, nicht aber thermogene Formen in Betracht. Solche Algen, wie sie in warmen Quellen in der Natur verbreitet vorkommen, haben aber hier kein weiteres Interesse (3).

Der Prozeß, welcher sich an dem Respirationsmaterial in Araceenkolben und in anderen Wärme erzeugenden Organen abspielt, geht jedenfalls unter sehr energischer Sauerstoffübertragung vor sich. Die Resultate von KRAUS sprechen entschieden dafür, daß im Atmungsprozesse des wachsenden Kolbens organische Säuren entstehen. Es haben daher die Versuche von HAHN (4), welche zeigten, daß im Preßsafte von Arumkolben ein zuckerzerstörendes Enzym vorkommt, welches CO_2 abspaltet und Säure bildet, weitgehendes Interesse. Wenn die Beobachtung HAHNS richtig ist, daß diese Enzymwirkung auch bei Ausschluß von Sauerstoff vor sich geht, so haben wir es in der erwähnten Zuckerspaltung allerdings nur mit einem Teilvorgange zu tun.

Auch die Lichtentwicklung durch Pilze und Bacterien (5), welche wahrscheinlich in denselben Komplex physiologischer Erscheinungen gehört, wie das Leuchten verschiedener Tiere, die jedoch besondere dem Zwecke des Leuchtens dienende Organe ausbilden, ist mit der Sauerstoffatmung in Zusammenhang zu bringen. Schon BOYLE sah, daß faules Holz im evakuierten Luftpumpenrezipienten zu leuchten aufhört. Später erkannten auch TYCHSEN, SPALLANZANI sowie CARRADORI (6) den unleugbaren Einfluß des Sauerstoffes auf diesen Leuchtprozeß. Doch fand HEINRICH (7), daß relativ wenig Sauerstoff zum Leuchten des Holzes genügt. Von pflanzlichen Objekten waren es zunächst die Rhizomorphen oder Mycelstränge von Armillaria mellea, die das Interesse der Forscher, wie BISCHOF, GERHARD (8), fesselten. In neuerer Zeit lernte man als phosphoreszieredeu Pilze den Agaricus olearius durch FABRE (9), Agar. fascicularis durch SMITH (10), einen Polyporus, eine Auricularia und das Stroma von Xylaria polymorpha durch CRIÉ (11) als leuchtende Pilze kennen. LAGERHEIM (12) erwähnt einen Polyporus noctilucens aus Angola, ATKINSON (13) Agaricus

1) A. KOCH u. C. HOFFMANN, Zentr. Bakt., II, *31*, 433 (1911). — 2) O. BLAU, Ebenda, *15* (1905). Über Wärmeproduktion durch Mikroben auch noch M. COPLANS, Journ. Pathol. and Bact., *14*, 251 (1909). — 3) Vgl. A. ELENKIN, Bull. Jard. bot. Pierre le Grand, *14*, 62 (1914). — 4) M. HAHN, Ber. chem. Ges., *33*, 3555 (1900). — 5) Vgl. H. MOLISCH, Leuchtende Pflanzen, 2. Aufl., Jena 1912. Lafars Handb. techn. Mykol., *1*, 623. Verhandl. Naturf. Ges., 1905, I, 58. R. DUBOIS, La vie et la lumière. Paris 1914. — 6) TYCHSEN, Crells Ann. (1797), I, 17. L. SPALLANZANI, Gilb. Ann., I, 33 (1799). J. CARRADORI, Ebenda, 205. — 7) HEINRICH, Schweigg. Journ., *13*, 266 (1815); *30*, 218 (1820). — 8) G. BISCHOF, Schweigg. Journ., *39*, 259 (1823). GERHARD, Ebenda, *43*, 206 (1825). — 9) FABRE, Ann. Sci. Nat., IV (1855). PFEFFER, Physiologie, 1. Aufl., Bd. 2, p. 419. — 10) W. G. SMITH, Justs Jahresber. (1877), p. 88. — 11) L. CRIÉ, Compt. rend., *93*, 853 (1881). FR. KUTSCHER, Ztsch. physiol. Chem., *23*, 109 (1897). — 12) G. v. LAGERHEIM, Justs Jahresber. (1889), I, 320. — 13) ATKINSON, Bot. Gaz., *14*, 19 (1889).

(Clitocybe) illudens Schw. als leuchtende Pilze. Eine ganze Reihe von leuchtenden Formen weist besonders die Untergattung Agaricus-Pleurotus auf. Der mehrfach untersuchte Pleurotus olearius produziert im leuchtenden Zustand bedeutend mehr CO_2 als im nicht leuchtenden Zustande (FABRE); über das Leuchten verschiedener Teile des Fruchtkörpers, die Temperatureinflüsse sowie das Erlöschen des Leuchtens in Alkoholdampf finden sich Angaben von MARTELLI und ARCANGELI (**1**). Auch für den australischen Pleurotus candescens hebt EWART (**2**) den Zusammenhang des Leuchtens mit der Atmungsintensität und die besonders bei der Sporenbildung eintretende Steigerung hervor. Das Temperaturoptimum liegt zwischen 20° und 30° C. Das Minimum ergab sich bei + 5°, das Aufhören bei 40—50° C. Bei Pleurotus japonicus leuchten nach KAWAMURA (**3**) weder Mycel, noch Fruchtkörperstiel, sondern nur die Lamellen, besonders die Basidien. Für eine javanische Art, die ich im botanischen Garten zu Buitenzorg sah, scheint dasselbe zu gelten. Von Algen besitzen hauptsächlich Peridineen starkes Leuchtvermögen. REINKE hat 1898 zuerst das Ceratium tripos als leuchtenden Organismus namhaft gemacht, und ZACHARIAS (**4**) das Leuchten von Ceratium unter dem Einflusse verschiedener chemischer Substanzen näher geprüft. Im indischen Ozean ist nach meinen Beobachtungen kaum ein anderer leuchtender pflanzlicher Planktonorganismus anzutreffen als Ceratiumformen. An denselben läßt sich leicht feststellen, wie die Algenklümpchen auf Druck mit der Nadel durch stärkeres Aufleuchten reagieren (**5**). Nach EHRENBERG (**6**) sollen auch Diatomeen der Gattungen Chaetoceras und Discoplea zu den leuchtenden Meeresorganismen gehören, was ich jedoch in der neueren Literatur nicht mehr bestätigt gefunden habe. Die „sehr kleine ungefärbte Oscillaria" des atlantischen Ozeans, deren Leuchten MEYEN (**7**) erwähnt, wird wohl eine Leuchtbacterie gewesen sein.

Die lichtentwickelnden Bacterien, von denen man bereits gegen 20 verschiedene Formen kennt, sind für die Physiologie von besonderem Interesse. Während das von solchen Mikrobien verursachte Leuchten des Fleisches und toter Seetiere eine altbekannte Sache ist (**8**), konnte erst PFLÜGER (**9**) 1875 nachweisen, daß ein Zugehöriger der Spaltpilze, ein Micrococcus, das Leuchten toter Seefische verursacht. BANCEL und HUSSON (**10**) fanden dann auch Bacterien im phosphoreszierenden Hummerfleisch, und durch LUDWIG, B. FISCHER und FORSTER (**11**) wurden noch mehrere Formen von Leuchtbacterien entdeckt. BEIJERINCK (**12**), dessen Untersuchungen für die Kenntnis der Leuchtbacterien von besonderer Wichtigkeit waren,

---

1) U. MARTELLI, Nuov. Giorn. Bot. ital., *21*, 114 (1889); ARCANGELI, Real. Accad. Linc. (4a), *6*, 197 (1889). Justs Jahresber. (1889), I, 318. — **2**) A. T. EWART, The Victorian Naturalist Melbourne, *23*, 174 (1907). Über leuchtende australische Agaricineen auch MAC ALPINE, Naturwiss. Rdsch. (1901), 574. — **3**) S. KAWAMURA, Bot. Mag. Tokyo, *24*, Nr. 281—4 (1910). Über leuchtende Hutpilze noch P. HENNINGS, Nat. Woch.schr., *3*, 570 (1904), H. MOLISCH, Festschr. f. Wiesner, Wien 1908, p. 19. E. THUM, Zentr. Bakt., *33*, 335 (1912). — **4**) O. ZACHARIAS, Forsch. Bericht. Biol. Stat. Plön, *12*, 316 (1905). — **5**) F. CZAPEK, Sitz.ber. Wien. Ak., math.nat. Kl., *118*, I, 236 (1909). — **6**) EHRENBERG, zit. bei PFEFFER, Physiologie, II, 419. — Meeresleuchten: B. BRANDT, Die Naturwiss., 1918, p. 161. — **7**) MEYEN, Pflanzenphysiologie, p. 202. — **8**) Histor. Daten bei MOLISCH, l. c. u. Bot. Ztg. (1903), I, 1. — **9**) PFLÜGER, Pflüg. Arch., *10*, 275 (1875); *11*, 212. — **10**) BANCEL u. HUSSON, Compt. rend., *88*, 191 (1879). — **11**) LUDWIG, Hedwigia, 1884, Nr. 3. B. FISCHER, Ztsch. Hyg., *2*, 54 (1887); J. FORSTER, Zentr. Bakt., II, *2*, 337 (1887). FISCHER, Ebenda, *3*, 105 (1888). FOÀ u. CHIAPELLA, Ebenda, *11*, 705 (1903). G. NADSON, Bull. Jard. bot. Petersb., *3*, 110 (1903). F. G. GORHAM, Zentr. Bakt., II, *13*, 227 (1904). REINELT, Ebenda, *15*, 289 (1905). — **12**) BEIJERINCK, Akad. Amsterdam (1890).

gründete die Gattung Photobacterium, von der er bereits sechs Arten unterscheiden konnte. Die Leuchtbacterien verlieren auf den gebräuchlichen Nährsubstraten leicht ihr Leuchtvermögen, doch läßt sich das Leuchten nach GIARD (1) dadurch regenerieren, daß man das Material auf tote Seefische überimpft. Später gelang es aber dennoch, Kulturen von Leuchtbacterien auf definiertem Nährboden zu erhalten (2). Verschiedene tropische Leuchtbacterienformen beschrieben O. KATZ und EIJKMAN (3). Von ISSATSCHENKO (4) wurden Leuchtbacterien auch aus toten Flußfischen gezüchtet. Die gewöhnlichste Leuchtmikrobe in Seewasser und auf Fleisch in Schlachthäusern, das Bacterium phosphoreum scheint nach den Mitteilungen von MOLISCH (5) auch auf dem Festlande verbreiteter zu sein als früher angenommen wurde und läßt sich durch NaCl-Zusatz zum Substrate zu viel besserem Gedeihen bringen. NADSON (6) fand, daß die Leuchtbacterien in 0,5% NaCl nur mehr schwache Entwicklung, wohl aber noch normales Leuchtvermögen zeigen, und hält deswegen das NaCl nur für ein Stimulans. Manche Bacterien werden durch die Gegenwart von Stoffwechselprodukten von Schimmelpilzen gleichfalls zu verstärktem Leuchten gebracht (7).

Die Bedingungen für Leben und Leuchten dieser merkwürdigen Organismen sind von zahlreichen Forschern experimentell studiert worden. BEIJERINCK wies nach, daß manche Leuchtbacterien getrennte C- und N-Quellen verlangen (Zucker und Pepton), andere aber auf Pepton allein wachsen. Auch die neueren Erfahrungen von FUHRMANN (8) deuten darauf hin, daß manche Leuchtbacterien zu den typisch eiweißzehrenden Fäulnisorganismen gehören.

Bei einigen verbreiteten Formen liegt das Temperaturoptimum nach FORSTER (9) recht tief. TARCHANOFF (10) ermittelte als häufigste Optimaltemperatur für das Leuchten 7—8° C. Nach HARVEY (11) bewegt sich aber das Leuchten der Bacterien zwischen den weiten Grenzen von — 11,5° bis + 38° C. Die Lichtentwicklung hängt wohl mit dem Atmungsprozesse zusammen, ist aber, wie der Verlust der Leuchtkraft unter verschiedenen Ernährungsbedingungen erweist, keinesfalls eine lebenswichtige Funktion. Von Interesse ist der durch MAC KENNEY (12) sowie durch BALLNER (13) geführte Nachweis, daß Narkose die Leuchtkraft vernichtet, die Entwicklung der Bacterien jedoch nicht aufhebt. Ferner hängt die Leuchtkraft von der Darreichung von Na- und Mg-Ionen ab. Nach COULON, der den Einfluß verschiedener Gifte auf das Leuchtvermögen seiner Kulturen prüfte, hemmen Alkohole in äquicapillaren Konzentrationen. Agglutination steigert das Leuchten nicht. MACFADYEN (14) fand, daß die

1) GIARD, Soc. Biol. (1890), Nr. 14. — 2) R. CHODAT u. DE COULON, Arch. Sci. phys. et nat. Genève (4), *41*, 237 (1916). A. DE COULON, Thèse de Neuchatel 1916. — Auf Bierwürze kein Wachstum: H. ZIKES, Allg. Ztsch. Brau., *40*, Nr. 7 (1912). — 3) O. KATZ, Zentr. Bakt., *9*, 157 (1891). EIJKMAN, Ebenda, *12*, 656 (1892). — 4) B. ISSATSCHENKO, Bull. Jard. Bot. St. Pétersb., *11*, 31 u. 44 (1911). — 5) H. MOLISCH, Bot. Ztg. (1903), I, 1; Zentr. Bakt., II, *9*, 725 (1902). Sitz.ber. Wien. Ak., *112*, I, März 1902; *113*, I, 513 (1904). Leuchtende Pflanzen, Jena 1912. — 6) G. A. NADSON, Bull. Jard. imp. St. Pétersb., *8*, 144 (1908). — 7) E. FRIEDLÄNDER u. H. DOEPNER, Zentr. Bakt., I, *43*, 1 (1907). — 8) F. FUHRMANN, Verhandl. Nat. Ges. 1913, II, *1*, 638. — 9) J. FORSTER, Zentr. Bakt., *12*, 431 (1892). — 10) J. TARCHANOFF, Compt. rend., *133*, 246 (1901). — 11) E. N. HARVEY, Biochem. Bull., *2*, 456 (1913). — 12) R. E. B. MAC KENNEY, Proc. Biol. Soc. Washington, *15*, 213 (1902). — 13) FR. BALLNER, Zentr. Bakt., II, *19*, 572 (1907). — 14) BARNARD u. MACFADYEN, Ann. of Bot., *16*, 588 (1902). MACFADYEN, Proc. Roy. Soc., *81*, 76 (1902).

Temperatur der flüssigen Luft dem Leuchtvermögen der Bacterien nichts anhat. Hingegen erlischt das Leuchtvermögen sofort, wenn die gefrorenen Bacterien bei —190° C zerrieben werden.

Bedeutungsvoll ist der Nachweis von GERRETSEN (1), daß das Leuchten nach Abtöten der Bacterien durch ultraviolettes Licht noch mehrere Stunden andauert. Doch scheinen sich die einzelnen Photobacterien hierin nicht gleich zu verhalten (2).

BEIJERINCK verdankt man die interessanten methodischen Anwendungen der Photobacterien als Reagens auf Sauerstoffgegenwart, als Reagens auf Dichtigkeit von Bacterienfiltern usw., denen sich noch zahlreiche andere Anwendungen dieser charakteristischen, leicht nachweisbaren Mikroben anschließen lassen.

Spektroskopisch ist das von leuchtenden Pflanzen produzierte Licht durch LUDWIG (3) bei Hutpilzen untersucht worden, durch FORSYTH (4) bei Bacterien. Der reiche Gehalt an aktinischen Strahlen äußert sich auch in der relativ starken Wirkung auf die photographische Platte (5). Nach LODES (6) Messungen beträgt die Lichtintensität bei Bacterien von Seefischen pro Kubikzentimeter $785{,}10^{-10}$ Normalkerzen. MOLISCH sowie CLAUTRIAU (7) haben die Bacterien in ihrem eigenen Lichte photographiert. Chlorophyllbildung etiolierter Pflanzen ist nach ISSATSCHENKO (8) im Bacterienlichte gleichfalls möglich.

Zweifellos ist das Leuchten der Bacterien und Pilze, geradeso wie das Leuchten von Tieren als eine in das Gebiet der Chemiluminescenz gehörigen Erscheinung anzusehen. Man kann es also etwa dem von RADZISZEWSKI (9) beim Durchleiten von Sauerstoffgas durch alkalische Aldehydlösungen, auch Glucose, Formaldehyd, beobachteten Aufleuchten vergleichen. Andere Fälle sind die Lichterscheinungen bei der Oxydation von Pyrogallol und anderen Phenolen, bei der Alkalihydrolyse von Eiweißkörpern beim Zufügen von Hydroperoxyd (MAC DERMOTT) (10), die Luminescenz von Glyoxalinderivaten mit Natriumhypochlorit (11), sowie die Luminescenz, welche Lophin oder Triphenylimidazol mit alkoholischer Lauge (12) zeigt, und die durch Hämatin und Hydroperoxyd katalysiert werden kann.

Da es gelungen ist, aus der Feuerfliege Photinus pyralis ein trockenes Organextrakt zu gewinnen, welches sehr lange Zeit das Leuchtvermögen beibehielt (KASTLE und MC DERMOTT) (13), so ist die Hoffnung berechtigt, daß man auch aus pflanzlichem Material die Leuchtsubstanz wird darstellen können. Einige der Forscher, welche sich mit der Physiologie des Leuchtens

---

1) F. C. GERRETSEN, Zentr. f. Bakt., II, *44*, 660 (1915). — 2) M. W. BEIJERINCK, Fol. microbiol., *4*, 26 (1915). — 3) F. LUDWIG, Ztsch. wiss. Mikr., *1*, 181 (1884). HEDWIGIA, *24*, 250 (1885). Ferner MOLISCH, l. c. 1904, p. 131. — 4) R. W. FORSYTH, Nature, *83*, 7 (1910). Für Lampyris vgl. W. COBLENTZ, Physik. Ztsch., *12*, 917 (1911). — 5) Für Bromsilberpapier: G. B. VALERI, Arch. Int. Pharm. Thérap., *19*, 435 (1910). — 6) A. LODE, Ber. Nat.med. Ver. Innsbruck, *31*, p. XXIII (1907—8). — 7) G. CLAUTRIAU, Bull. Soc. Roy. Sci. Med. Bruxell., *54*, 11 (1896). — 8) B. ISSATSCHENKO, Zentr. Bakt., II, *19*, 116 (1907). — 9) BR. RADZISZEWSKI, Lieb. Ann., *203*, 330 (1880). Ber. chem. Ges., *10*, 321 (1877). — 10) F. A. MAC DERMOTT, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 824 (1913). — 11) BLANCHETIÈRE, Compt. rend., *157*, 118 (1913). Pyrazolinderivate: F. STRAUS, Ber. dtsch. chem. Ges., *51*, p. 1457 (1918). Hydrobenzamid: J. LIFSCHITZ, Helv. chim. Acta, *1*, p. 472 (1918). Die Wirkung von Metallsolen: B. C. GOSS, Journ. Biol. Chem., *31*, p. 271. Chemiluminescenz bei Oxydation von Phenolen: E. N. HARVEY, Journ. Biol. Chem., *31*, p. 311. — 12) J. VILLE u. E. DERRIEN, Compt. rend., *156*, 2021 (1913). — 13) J. H. KASTLE u. MC DERMOTT, Amer. Journ. Physiol., *27*, 122 (1911).

von Tieren befaßt haben (1), neigten zu der Ansicht, daß es sich um ein Lipoid, vielleicht um ein leichtoxydables Phosphatid handeln dürfte. Andere dachten an N-haltige Körper, die zu den Purinderivaten gehören (2). MACAIRE (3) hatte zuerst die Leuchtsubstanz von Lampyris für einen Eiweißstoff angesprochen. DUBOIS (4) hält allgemein tierische und pflanzliche Leuchtstoffe für nucleoalbuminartige Körper, die er mit Namen wie „Luciferin" und „Luciferescein" belegte. Im „Präluciferin" fand er eine Vorstufe des Luciferins der Bohrmuschel, welche auf enzymatischem Wege in Luciferin überzuführen ist. Die Oxydation des Luciferins zu Oxyluciferin soll durch ein Enzym, die Luciferase, katalysiert werden. Das Oxyluciferin wäre die eigentliche mit Sauerstoff leuchtende Substanz.

In der Tat berichtet HARVEY (5) über Versuche, wonach sich aus Leuchtbacterien durch Alkoholfällung ein dem Luciferin von DUBOIS entsprechender Stoff abscheiden läßt, der in Gegenwart von Luciferase leuchtet. Die Luciferase konnte aus den Bacterien nicht erhalten werden; wahrscheinlich ist sie ein Endoenzym. Auf die interessanten Untersuchungen desselben Forschers über leuchtende Tiere kann hier nicht näher eingegangen werden (6). HARVEY hält die Luciferase für ein echtes Enzym, Luciferin und Oxyluciferin für proteosenartige Körper.

Die Beobachtung von ARCANGELI (7), daß Pleurotus olearius nach nicht zu lange währender Asphyxie in reinem Wasserstoff oder Kohlensäuregas, beim Rückbringen in atmosphärische Luft stärker aufleuchtet, könnte in der Tat zu gunsten der Annahme sprechen, daß hier sich die bei Oxydation leuchtende Substanz im sauerstofffreien Medium anhäufen konnte.

Wie auch in neuerer Zeit von mehreren Forschern (8) ausgeführt worden ist, dürfte das einst von der Tochter LINNÉs beobachtete Aufleuchten von Blüten in warmen Nächten nur auf subjektiven Lichtempfindungen beruhen. Auch daß Milchsäfte von brasilianischen Apocynaceen und Asclepiadaceen phosphoreszieren (9), ist eine ganz zweifelhafte Sache.

§ 8.

Die Materialien der vitalen Oxydationen. Einleitung. Anorganische Materialien.

Schon zu Beginn des 19. Jahrhunderts war erkannt worden, daß das hauptsächliche Material für die physiologischen Verbrennungsvorgänge

---

1) Vgl. P. POLIMANTI, Ztsch. Biolog., *55*, 505 (1911). Mc DERMOTT, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 3, 410 u. 1791 (1911); *37*, 401 (1915). E. J. LUND, Journ. exp. Zool., *11*, 415 (1911). E. N. HARVEY, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 396 (1915). Biochem. Bull., *4*, 212 (1915). Amer. Journ. Physiol., *37*, 230 (1915). — 2) E. TROJAN, Internat. Ztsch. phys.chem. Biol., *2*, 94 (1917). R. HELLER, Ebenda, p. 106. WEITLANER, Zool. bot. Ges. Wien, *59*, 94 (1909); *61*, 192 (1912) wollte Faulstoffe aus Boden und Meerwasser im Verein mit Aldehyden in alkalischer Lösung für das Leuchten verantwortlich machen. — 3) J. MACAIRE, Ann. Chim. et Phys. (2), *17*, 251 (1821). — 4) R. DUBOIS, Compt. rend., *111*, 363 (1890); *123*, 653 (1896). Soc. Biol., *53*, 702 (1901). Compt. rend., *153*, 690 (1911). Chem. Abstr. 1912, p. 3098. Compt. rend., *165*, 33 (1917); *166*, 578 (1918). Compt. rend. Soc. Biol., *81*, 317 (1918); ebenda, *82*, 840 (1919). — 5) E. N. HARVEY,, Amer. Journ. of Physiol., *41*, p. 449 (1916). — 6) HARVEY, Ebenda, *42*, p. 318, 342, 349 (1917); Carnegie Inst. Publ., Nr. 281, p. 75 (1919). — 7) ARCANGELI, Boll. Soc. Bot. Ital. (1895), p. 58. — 8) Vgl. MOLISCH, l. c. A. SCHLEIERMACHER, Verhandl. Nat.wiss. Ver. Karlsruhe, *20*, 101 (1908). A. W. THOMAS, Das Elisabeth Linné-Phänomen. Jena 1914. A. SCHLEIERMACHER, Biolog. Zentr., *35*, 3 (1915). O. DAMM, Prometheus, *24*, 105 (1914). — 9) MORNEY u. MARTIUS, zit. bei MEYEN, Physiologie, II, 203.

in der Sauerstoffatmung die Fette und die Kohlenhydrate darstellen. Dafür sprach einmal die oft eklatante biologische Erfahrung, daß es gerade jene Stoffe sind, die bei lebhaftem tierischen und pflanzlichen Leben rasch aufgezehrt und die mit Vorliebe als Reservestoffe vor Beginn lebhafter Lebenstätigkeit aufgestapelt werden. Es war eine bereits durch LAVOISIER und SAUSSURE beachtete Tatsache, daß in der pflanzlichen Respiration auffallend oft Kohlensäure in demselben Volum produziert wird, welches an Sauerstoff verbraucht wird, sowie es der Verbrennung von Zucker entspricht. SAUSSURE fand später auch den Mehrverbrauch von Sauerstoff bei Fettsamen auf. Allerdings kann die Gleichheit der aufgenommenen und abgeschiedenen Gasquanten nur als Resultante zweier oder mehrerer Prozesse gedeutet werden und muß in gewissen Fällen so aufgefaßt werden. Doch ist in der großen Allgemeinheit der Fälle bei Erfüllung der Gleichung $CO_2/O_2 = 1$ tatsächlich Kohlenhydratverbrennung anzunehmen.

Es wäre aber eine einseitige, den Verhältnissen der höher stehenden Organismen angepaßte Vorstellung, wenn man glauben wollte, daß ausschließlich Fett, Zucker und diesen nahestehende Kohlenstoffverbindungen als Atmungsmaterial dienen könnten. Mikrobiologische Erfahrungen haben unsere Betrachtungsweise verallgemeinert, und wir sind heute davon unterrichtet, daß auch Verbrennung unterschiedlicher anorganischer Materialien als Substrat der Sauerstoffatmung vorkommt und Betriebsenergie liefern kann.

Als Atmungsprodukte der höheren Tiere und Pflanzen sehen wir Kohlensäure und Wasser auftreten; wir dürfen mit Berechtigung annehmen, daß der größte Teil der veratmeten Kohlenstoffverbindungen fast nach dem vollen Wärmewerte ausgenutzt wird und in die höchstoxydierten Endprodukte zerfällt. Dies ist aber nur ein sehr verbreiteter Fall. Die Verbrennung ist oft genug recht unvollständig. Ein Beispiel bietet die Essiggärung und eine ganze Reihe anderer bacterieller Prozesse. Auch Zucker und verwandte Stoffe erleiden unvollständige Oxydationen. So veratmet eine Mikrobe Glucose zu d-Gluconsäure, ein anderes Bacterium oxydiert Sorbit zu Sorbose und nicht weiter. Im übrigen dürfen wir wohl auch die Fettsäuren der Oxalsäurereihe und deren Monoxy- und Dioxyderivate, welche so häufig in Pflanzen gebildet werden, großenteils als Produkte unvollständiger Zuckeroxydation ansehen. Es können diese Säuren natürlich auch auf verschiedenen anderen Wegen entstehen, wie z. B. Schimmelpilze auf zuckerfreiem, Monoaminosäuren enthaltenden Substraten nach EMMERLING (1) reichlich Oxalsäure bilden. Bei Überfülle von Zucker sind die einzelnen unvollständigen Oxydationen immerhin eine sehr ergiebige Energiequelle im Haushalte des Organismus, und erfüllen zahlreiche wichtige biochemische Funktionen. Aber nicht nur ternäre Verbindungen, sondern auch stickstoffhaltige Körpersubstanzen dürfen wir als Substrat der Atmung ansehen. So ist die physiologische Oxydation von Tyrosin und Dioxyphenylalanin unter Bildung leicht oxydabler Chromogene ein Prozeß der unter O_2-Aufnahme und CO_2-Abspaltung verläuft. Das Tyrosin liefert uns gleichzeitig ein Beispiel, wie cyclische Kohlenstoffverbindungen eine gewisse Rolle im Atmungsstoffwechsel spielen. Doch ist die Bedeutung aller dieser Substanzen als Atmungsmaterial eine relativ kleine.

---

1) O. EMMERLING, Zentr. Bakt., II, *10*, 273 (1903).

Anorganische Oxydationsmaterialien. Die ersten Studien auf diesem Gebiete betrafen die Oxydation von Schwefelwasserstoff durch jene Bacterien aus Schwefelquellen und Sumpfwasser, welche man seit WINOGRADSKYS grundlegenden Arbeiten als die physiologische Gruppe der Schwefelbacterien, nach LIPMAN (1) als Sulfobacterien bezeichnet.

Schon 1870 hatte CRAMER (2) in den Zellen von Beggiatoa-Arten Einlagerungen von Schwefelkörnchen beobachtet. Solche Einschlüsse sind nicht auf Bacterien beschränkt, sondern finden sich nach HINZE (3) auch bei manchen Oscillaria-Arten. CORSINI (4) meint, daß man besser von Schwefeltröpfchen sprechen sollte. Erst durch Zusatz von Essigsäure kann man das Auftreten von krystallinischem Schwefel erreichen. Nach allem handelt es sich um kolloidalen Schwefel. F. COHN (5) wies zuerst die weite Verbreitung dieser Einlagerungen bei Mikrobenformen aus Schwefelquellen nach. Hillhousia mirabilis, eine besonders große Schwefelbacterie, enthält nach WEST und GRIFFITHS (6) außerdem Körnchen von kohlensaurem Kalk, gleichfalls in kolloidaler Form. Das Achromatium oxaliferum von VIRIEUX (7) hingegen soll neben Schwefel Einschlüsse aus einer Oxalsäureverbindung enthalten. Auch Achromatium gigas enthält nach NADSON (8) außer Schwefelkörnern noch besondere Inhaltskörper, die nach ihrem Zerfalle Oxalsäure liefern, sogenannte „Oxalite". Bei abnehmendem Sauerstoffzutritt häuft sich mehr Schwefel an und es vermindern sich die Oxalite an Größe und Zahl. Thiosphaerella amylifera enthält nach NADSON eine stärkeartige Inhaltssubstanz. Sulfide finden sich niemals bei den echten Schwefelbacterien als Zellcontenta. Die Microspira, bei der ISSATSCHENKO (9) Einlagerung von Eisensulfid auffand, gehört zu der an anderer Stelle zu besprechenden Gruppe der Sulfat reduzierenden Bacterien und bildet diese Contenta aus Ferrosulfat. Mehrere Schwefelbacterien aus warmen Schwefelquellen sind als typisch thermophil erkannt (10). Sehr formenreich ist die Schwefelbacterienflora des Meeresschlammes (11). Die für die Aufhellung der Ernährungsphysiologie dieser so interessanten Organismen unerläßliche Reinzüchtung ist erst in neuester Zeit DANGEARD sowie KEIL (12) für einige Formen geglückt. Weitere methodische Angaben findet man in einer Arbeit von JACOBSEN (13).

---

1) J. G. LIPMAN, Bot. Gaz., *51*, 454 (1911). Eine Monographie der Schwefelbacterien gab M. DÜGGELI, Neujahrsbl. Naturf. Ges. Zürich, *121* (1919). — 2) CRAMER, Chem.phys. Beschreibung der Thermen von Baden (Schweiz) (1870). — 3) HINZE, Kochs Jahresber. Gär.Organ., *14*, 130 (1903). — 4) A. CORSINI, Zentr. Bakt., II, *14*, 272 (1905). — 5) F. COHN, Beitr. Biol. d. Pfl., *1*, 141 (1875). Bau der Beggiatoazellen: HINZE, Ber. bot. Ges., *19*, 369 (1901). Thiophysa volutans: Ebenda, *21*, 309 (1903). Allgem.: OMELIANSKY, Zentr. Bakt., II, *14*, 769 (1905). Über Schwefelbakterienflora ferner L. MATRUCHOT u. P. DESROCHE, Soc. biol., *75*, 611 (1913); S. BARGAGLI-PETRUCCI, Nuov. giorn. bot. ital., *21*, 264 (1914); G. A. NADSON, Bull. jard. St. Pétersbourg, *13*, 106 (1913); B. STRZESZEWSKI, Bull. Acad. Sci. Cracovie, B, 1913, p. 309; R. KOLKWITZ, Ver. dtsch. bot. Ges., *36*, 218 (1918). GICKLHORN, Zentr. Bakt., II, *50*, 415 (1920). Purpurbacterien: M. SKENE, The New Phytologist, *13*, 1 (1914). — 6) G. S. WEST u. B. M. GRIFFITHS, Proc. Roy. Soc., B, *81*, 398 (1909); Ann. of Bot., *27*, 83 (1913). — 7) J. VIRIEUX, Compt. rend., *154*, 716 (1912). — 8) G. A. NADSON, Bull. jard. bot. St. Pétersbourg, *13*, 106 (1913). — 9) B. L. ISSATSCHENKO, Ebenda, *12*, 134 (1912). — 10) Vgl. WL. SZAFER, Anzeig. Akad. Krakau, 1910, B, p. 161; P. GEORGEVITSCH, Arch. Hyg., *72*, 201 (1910). — 11) H. MOLISCH, Zentr. Bakt., II, *33*, 55 (1912). Thioploca: R. LAUTERBORN, Ber. bot. Ges., *25*, 238 (1907); KOLKWITZ, Ebenda, *30*, 662 (1912). Thiovulum: HINZE, Ebenda, *31*, 189 (1913). — 12) P. A. DANGEARD, Compt. rend., *153*, 963 (1911). FR. KEIL, Beitr. Biol. d. Pfl., *11*, 335 (1912). — 13) H. C. JACOBSEN, Fol. microbiolog., *3*, 155 (1914).

Ohne das Hilfsmittel der Reinkultur wies zuerst (1887) WINOGRADSKY (1) in einer ausgezeichneten Arbeit auf die Wichtigkeit der Feststellung von HOPPE-SEYLER (2) hin, daß die Beggiatoen bei Abschluß der Luft absterben. Weiter gelang ihm der Nachweis, daß die Bildung von Schwefelwasserstoff in Schwefelquellen nicht das Werk der Beggiatoen sein kann, ebensowenig die Reduktion der Sulfate, die durch ganz andere Mikroben ausgeführt wird. Hingegen konnte nachgewiesen werden, daß die Beggiatoen. in schwach schwefelwasserstoffhaltigem Wasser kultiviert, in ihren Zellen reichlich Schwefelkörnchen ablagern. Daraus leitete WINOGRADSKY den Schluß ab, daß diese Bacterien mit Hilfe des Luftsauerstoffes den SH_2 zu Schwefel oxydieren. Nach den Versuchen unseres Forschers muß die Darreichung geringer Konzentrationen von SH_2 als eine Lebensbedingung der Beggiatoen angesehen werden. Größere Mengen sind hingegen schädlich. Auch Sauerstoff brauchen sie nicht in großer Menge, und man kann die Schwefelbacterien nicht als stark sauerstoffbedürftige Organismen betrachten. Die Schwefelkörnchen in den Zellen sind als Vorratsstoffe anzusehen und der Schwefel wird in der Zelle weiter bis zu Sulfat verbrannt.

Die weiteren Einzelheiten des Stoffwechsels der Schwefelbacterien sind erst viel später bekannt geworden. NATHANSOHN (3) isolierte aus dem Neapler Seewasser zuerst Bacterienformen, welche sich vollkommen mit den Stoffen des Seewassers mit einem Zusatze von Natriumthiosulfat, ohne jeden Zusatz von organischer Nahrung auf Agar kultivieren ließen. Diese Mikroben führen keine Schwefeleinlagerungen in den Zellen, im Gegensatze zu den Beggiatoaformen, in deren Gesellschaft sie gefunden werden. NATHANSOHN nahm an, daß die Bacterien die Thioschwefelsäure $SO_2(SH)(OH)$ zu Tetrathionsäure $(HSO_3)_2S_2$ oxydieren, und daß dieser Oxydationsprozeß bei jenen Mikroben die Veratmung organischer Materialien vertrete. Außerdem besitzen diese marinen Bacterien die Fähigkeit, die Kohlensäure ihres Mediums und der atmosphärischen Luft zu assimilieren. In den letzten Jahren wurde diese Auffassung für verschiedene andere Schwefelbacterienformen voll bestätigt. JACOBSEN (4) wies für den Thiobacillus thioparus Beijerinck nach, daß er einerseits Schwefel bis zu Sulfat oxydiert, andererseits ohne Darreichung von Kohlensäure nicht zu wachsen vermag. Nach LOCKETT scheinen die Thiobacterien am besten bei schwach saurer Reaktion zu gedeihen. In den Reinkulturen, die KEIL (5) von Thiothrix und Beggiatoa herstellte, ließ sich gleichfalls zeigen, daß Kohlensäure zum Gedeihen unerläßlich ist. Auch Erdalkalicarbonate müssen dem Substrate zugesetzt werden. Hingegen sind größere Mengen von organischen Verbindungen wachstumshemmend. Die in Bd. I behandelten Purpurbacterien sind gleichfalls autotrophe Mikroben, zu deren Leben SH_2 nötig ist. Eine weitere Bestätigung dieser wichtigen Tatsache ist in der Arbeit von LIESKE (6) über die denitrifizierenden Schwefelbacterien aus Süßwasser zu erblicken, welche sich von den übrigen Formen durch die Fähigkeit unterscheiden,

---

1) S. WINOGRADSKY, Bot. Ztg. (1887), p. 489. Beitr. z. Morph. u. Physiol. d. Bacterien, Heft 1, Leipzig 1888. Ann. Inst. Pasteur, *3*, 49 (1889). OMELIANSKY, Lafars Handb. techn. Mykol., *3*, 224 (1904). — 2) F. HOPPE-SEYLER, Ztsch. physiol. Chem., *10* (1886). — 3) A. NATHANSOHN, Mitteil. zool. Stat. Neapel, *15*, Heft 4 (1902). W. T. LOCKETT, Proc. Roy. Soc., *87*, B, 441 (1914). Oxydation von Thiosulfat im menschlichen Organismus: W. LASCH, Biochem. Ztsch., *97*, p. 1 (1919). — 4) H. C. JACOBSEN, Folia microbiol., *1*, 487 (1912). — 5) FR. KEIL, Beitr. Biolog. d. Pfl., *11*, 335 (1912). — 6) R. LIESKE, Ber. bot. Ges., *30*, p. (12) (1912). Sitz.ber. Heidelberg. Akad., B (1912), 6. Abhand.

auch bei beschränkter Sauerstoffzufuhr oder selbst anaerob zu wachsen. Sie reduzieren einerseits Nitrat und gewinnen Kohlenstoff aus Carbonaten, nicht aber aus der freien Kohlensäure. Ausnutzbar ist sowohl SH_2, als Schwefel, wie unterschwefelsaures und unterschwefligsaures Alkali. Bei Thiobacillus thioparus kann die Rolle des Schwefels nach BRENNER (**1**) durch Selen oder Tellur nicht ersetzt werden.

Während für die Beggiatoa-Arten nach WINOGRADSKY die Darreichung von SH_2 eine unerläßliche Lebensbedingung darstellt, sollen nach NADSON (**2**) Arten von Chromatium auch ohne SH_2 ihr Leben fristen können, würden demnach als fakultative Schwefelbacterien zu bezeichnen sein. Nach YÉGOUNOW (**3**) leben in den SH_2-reichen Tiefen des schwarzen Meeres in ungeheuren Mengen Spirillen, die sich anscheinend in ihren Stoffwechselvorgängen eng an die Verhältnisse der Beggiatoen anschließen, vielleicht aber anaerob sein könnten, wie die oben erwähnten denitrifizierenden Schwefelbacterien von LIESKE. Über die Bacterien, die sich voraussichtlich an der Oxydation des Fäulnis-SH_2 im Ackerboden beteiligen, ist noch sehr wenig bekannt (**4**).

Gelöster Schwefelwasserstoff besitzt eine Wärmetönung von 9,4 großen Calorien; gelöste Schwefelsäure eine solche von 71,8 Calorien. Demnach kann bei der Oxydation von SH_2 zu Sulfat eine Wärmemenge von 62,4 Calorien pro Gramm-Molekül den Bacterien verfügbar werden.

Mit einem zweiten interessanten Falle, in welchem anorganisches Material durch Mikroben mit Hilfe des Luftsauerstoffes verbrannt wird, hat uns WINOGRADSKY (**5**) durch seine Studien über Eisenbacterien bekannt gemacht. Diese Bakterien, welche bereits in einer großen Formenzahl bekannt sind, werden an der reichlichen Einlagerung von rotbraunen Massen von Eisenhydroxyd in ihre Gallertscheiden leicht erkannt. Sie gehören zum großen Teile zu den Fadenbacterien. Solche Formen stellen meist gerade, einfache oder verzweigte Fäden, oder gewellte bis korkzieherartig gestaltete Gebilde dar (**6**). An Eisenspeicherung beteiligen sich übrigens auch, wie lange bekannt, Algen (Conferva, Cladophora (**7**). Nach LIESKES (**8**) Feststellungen sind gewisse Hyphomyceten, wie Citromyces siderophilus eisenspeichernd. Die Leptothrix ochracea wie zweifellos auch die anderen Eisenbacterien, oxydiert nach WINOGRADSKY das Ferrocarbonat der Eisenquellen, welche sie bewohnt, zu Ferrisalz, welches unter Bildung von $Fe(OH)_3$ zerfällt. MOLISCH (**9**) ist

---

1) W. BRENNER, Jahrb. wiss. Bot., *57*, 95 (1916). — **2**) G. NADSON, Bull. Jard. bot. St. Pétersb., *3*, 99 (1903). — **3**) YÉGOUNOW, Arch. Sci. Biol. St. Pétersb., *3*, 381 (1895). Chem. Zentr. (1900), I, 778. L. SILBERBERG u. M. WEINBERG, Kochs Jahresber., *12*, 104 (1901); W. P. ANIKIN, Chem. Zentr. (1900), I, 784. MIYOSHI, Journ. Coll. Sci. Tokyo, *10*, 143 (1897). — **4**) Vgl. CH. BRIOUX u. M. GUERBET, Compt. rend., *156*, 1476 (1913). P. E. BROWN u. E. H. KELOGG, Zentr. f. Bakt., II, *43*, 552 (1915). Journ. of Biol. Chem., *21*, 73 (1915). H. KAPPEN u. E. QUENSELL, Landw. Vers.stat., *86*, 1 (1915). — **5**) WINOGRADSKY, Bot. Ztg. (1888), p. 261. — **6**) Verschiedene Formen beschrieben bei MIYOSHI, Journ. Coll. Sci. Tokyo, *10*, 139 (1897). GASPERINI, Ann. d'Ig. sper., *9*, 1 (1899). O. ADLER, Zentr. Bakt., II, *11*, 215 (1903). SCHORLER, Ebenda, *12*, 681 (1904); *15*, 564 (1905). RULLMANN, Lafars Handb., *3*, 193 (1904). SCHWERS, Zentr. Bakt., II, *33*, 273 (1912); RULLMANN, Ebenda, 277. ELLIS, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, *28*, 338 (1908); *31*, 499 (1911). MOLISCH, Ann. Jard. Bot. Buitenzorg, 3me Suppl., 1e Part., p. 26 (1910). MUMFORD, Journ. Chem. Soc., *103*, 645 (1913); A. BRUSSOFF, Zentr. Bakt., II, *45*, 547 (1916); *48*, 193 (1918). Einsammeln von Eisenbacterien: EIN. NAUMANN, Ber. dtsch. bot. Ges., *37*, 76 (1919). — **7**) GAIDUKOW, Ber. bot. Ges. (1905), p. 250. — **8**) R. LIESKE, Jahrb. wiss. Bot., *50*, 328 (1912). — **9**) H. MOLISCH, Die Eisenbacterien. Jena 1910.

es gelungen, die Leptothrix in Reinkultur zu erhalten und er stellt auf Grund seiner Erfahrungen die Ansicht von WINOGRADSKY in Frage, daß Darreichung von Ferrocarbonat unbedingt nötig sei. Es gelang ihm, eisenfreie Kulturen zu erreichen. Ebenso wie Eisen eingelagert wird, kann man experimentell (MOLISCH, ADLER) auch Manganeinlagerung in den Gallertscheiden erzielen. BEIJERINCK (1) beschrieb Bacillus manganicus als eine neue Ferrobacterie, welche hervorragend stark $MnCO_3$ oxydiert. Auch Schimmelpilze können sich braunschwarz in Mangankulturen färben, wie Papulospora manganica u. a. Nach SÖHNGEN (2) kommt es in bestimmten Fällen wieder zur Lösung des abgelagerten Mn_2O_3 unter Bildung von CO_2 und Manganisalzen. Mangankulturen gelangen ferner BRUSSOFF (3) mit einer stäbchenförmigen Eisenbacterie aus Klärschlamm. Dieses Ferribacterium calceum speichert auch Kalk, so daß Eisen hier sowohl durch Mn als durch Ca ersetzbar ist; außerdem wurden auch eisenfreie Formen gezüchtet. Hätte man es in diesen Fällen mit fakultativen Eisenbacterien zu tun, so ist nach LIESKE (4) das gleichfalls reingezüchtete Spirophyllum ferrugineum ein Organismus, der ohne Eisen nicht zu wachsen vermag.

WINOGRADSKY hat auf die Mitwirkung der Eisenbacterien an der Entstehung der natürlichen Raseneisensteinlager hingewiesen, was MOLISCH bezweifelt hat. Jedoch stimmen auch die neueren Angaben von LIESKE mit WINOGRADSKYS Meinung überein, so daß auf den von MOLISCH erhobenen Einwand, wonach man in vielen Raseneisensteinen mikroskopisch keine Bacterien nachweisen kann, nicht allzuviel Gewicht gelegt werden kann.

Die Eisenbacterien sind sämtlich aerob. In den untersuchten Fällen konnten organische Nährstoffe nicht entbehrt werden.

Da der Wärmewert für Eisenhydrooxydul (fest) 69 Calorien beträgt, für $Fe(OH)_3$ aber 193 Calorien, so folgt daraus, daß der Energiegewinn bei dieser Verbrennung kein geringer ist.

Von bedeutendem Interesse ist weiter das anscheinend verbreitete Vorkommen von Bacterien im Erdboden, welche in einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff kultiviert den H_2 zu Wasser oxydieren. Dahin gehört der von KASERER (5) angegebene Bac. pantotrophus, ferner die durch NIKLEWSKI (6) isolierten Hydrogenomonas vitrea und flava, ferner der Bac. hydrogenes von LEBEDEW (7). In Versuchen NIKLEWSKIS wurden bis zu 0,13 ccm Knallgas pro Stunde und qcm Kahmhautfläche oxydiert. Die Hydrogenomonas-Arten vermögen auch auf Kosten von organischer Substanz zu leben und Gegenwart organischer Verbindungen schützt den Wasserstoff vor dem Verbrauche. Sonst hat sich aber bei allen diesen Formen ergeben, daß sie auf Kosten von Kohlensäure ihre kohlenstoffhaltigen Körpersubstanzen aufzubauen vermögen. NIKLEWSKI hat gezeigt, daß seine, wahrscheinlich mit den KASERERschen Mikroben identischen Wasserstoff oxydierenden Bacterien freie Kohlensäure ver-

1) M. W. BEIJERINCK, Fol. microbiol., *2*, 1 (1913), p. 123. — 2) N. J. SÖHNGEN, Chem. Weekbl., *11*, 240 (1914). — 3) A. BRUSSOFF, Zentr. Bakt., II, *45*, 547 (1916); *48*, 193 (1918). — 4) LIESKE, Jahrb. wiss. Bot., *49*, 91 (1911). Vgl. aber auch f. Leptothrix: Zentr. Bakt., II, *49*, 413 (1919). — 5) H. KASERER, Ztsch. landw. Vers.wes. Österr., *8*, 789 (1905). Zentr. Bakt., II, *16*, 681 (1906). — 6) BR. NIKLEWSKI, Bull. Ac. Cracov. (1906), p. 911. Zentr. Bakt., II, *20*, 469 (1908). Jahrb. wiss. Bot., *48*, 113 (1910). Kosmos, *38*, 966. Lemberg 1913. Zentr. Bakt., *40*, 430 (1914). — 7) NABOKICH u. LEBEDEW, Zentr. Bakt., II, *17*, 350 (1906). LEBEDEW (russ.), Odessa 1910.

arbeiten. Damit stimmt auch LEBEDEWS Auffassung überein, der hervorhebt, daß voraussichtlich zwischen dieser Kohlensäureassimilation und derjenigen im Chlorophyllapparate keine chemische Differenz bestehen dürfte. Der Unterschied liegt vielmehr nur in der Energiebeschaffung. Nach NIKITINSKI (1) gibt es noch Bacterien, welche im anaeroben Leben Wasserstoff binden, ein Prozeß, dessen Stellung zur aeroben Verarbeitung von H_2 noch näher zu untersuchen ist. NIKLEWSKIS neue Art Hydrogenomonas agilis soll sowohl anaerob als aerob Wasserstoff oxydieren, braucht aber unbedingt Darreichung von Kaliumnitrat.

Es bleibt hervorzuheben, daß WINOGRADSKYS Nitritbildner aus den Gattungen Nitrosomonas und Nitrosococcus, die Ammoniak zu Nitrit oxydieren, sowie Nitrobacter, der Nitrite zu Nitraten verarbeitet, gleichfalls zu jenen Organismen zu rechnen sind, welche anorganische Oxydationsmaterialien an Stelle von organischen regelmäßig benutzen. Diese merkwürdigen Mikroben sind an anderer Stelle ausführlich gewürdigt (Bd. II, p. 183). Sie sind der Oxydation von Ammoniak bzw. von salpetriger Säure streng angepaßt, vermögen nach OMELIANSKY (2) weder schwefelige noch phosphorige Säure zu oxydieren und ertragen reichliche Gegenwart organischer Verbindungen nur schlecht. Auch sie gehören zu den kohlensäureassimilierenden Organismen. Die gründlichen Untersuchungen von MEYERHOF (3) über die Atmung der Nitratbildner ergaben, daß unter optimalen Bedingungen in 24 Stunden 4—5 g $NaNO_2$ oxydiert werden können. Nitrosomonas oxydiert 20 mg N pro Tag und Liter maximal. Die Nitratbildung durch Nitrobacter entspricht fast quantitativ der Gleichung $NaNO_2 + O = NaNO_3$. Gegen Herabsetzung der Sauerstoffspannung ist der Vorgang sehr empfindlich; bei $^1/_2$ Atmosphäre ist die Atmung nur mehr 20 % der normalen. Die optimale Nitritkonzentration ist bei 0,05 % fast erreicht; bei 4 % $NaNO_2$ wird nur noch der vierte Teil des Höchstbetrages verarbeitet. Veratmet kann nur ionisiertes Nitrit werden. Bemerkenswert ist das scharf abgegrenzte Optimum für die H-Ionenkonzentration zwischen 8·3 und 9·3. Bei bloßer Anwesenheit von gelöster CO_2 wäre p_H mindestens 7, bei Anwesenheit von normalem Na_2CO_3 etwa 11·5. Offenbar ist dies der Grund, weshalb die Nitrifikationsmikroben gelöste Bicarbonate brauchen. Den chemischen Nutzeffekt der N-Oxydation bei Nitrit- und Nitratbildnern veranschlagt MEYERHOF mit je 5 %.

Schließlich wäre zu erwähnen, daß POTTER (4) gefunden hat, daß sich bei der langsamen Oxydation amorphen Kohlenstoffes in der Natur, Kohle, Torf und anderen Produkten, gleichfalls Bacterien beteiligen, die man den Kleinwesen, welche anorganisches Oxydationsmaterial ausnutzen, anreihen könnte. Näheres über die Biologie dieser Spaltpilze ist jedoch noch nicht bekannt.

Alles dies sind echte Respirationsprozesse, und wir stehen auf einem anderen Standpunke als ACQUA (5), welcher die Oxydation anorganischer Substanzen von den wahren Atmungsvorgängen abtrennen will.

---

1) J. NIKITINSKY, Zentr. Bakt., II, *19*, 495 (1907). — 2) OMELIANSKY, Ebenda, *9*, 63 (1902). — 3) O. MEYERHOF, Pflüg. Arch., *164*, 353 (1916); *165*, 229 (1916); *166*, 240 (1917). Sitz.ber. Naturf. Ver. f. Schleswig-Holstein, *16*, 345 (1915). — 4) M. C. POTTER, Proc. Roy. Soc., B, *80*, 239 (1908). Vgl. auch E. GALLE, Zentr. Bakt., II, *28*, 461 (1910) bezügl. Selbstentzündung von Steinkohle.. — 5) C. ACQUA, Atti Soc. Ital. Progr. Sci., *5*, 773. Roma 1912. — Phylogenetische Betrachtungen über Veratmung anorganischer Materialien bei H. FISCHER, Naturw. Woch.schr. 1913, p. 343.

§ 9.

Kohlenstoffverbindungen als Substrat der Sauerstoffatmung. Zucker und Kohlenhydrate: Oxydationen ohne Spaltung des Zuckermoleküls.

Zucker und Kohlenhydrate sind als physiologisches Verbrennungsmaterial auf das beste geeignet. Sie enthalten H und O im Verhältnisse des Wassers, sind reich an OH-Gruppen und an Kohlenstoff, erfordern eine relativ geringe Sauerstoffzufuhr bei ihrer Oxydation. Ihr hoher Kohlenstoffgehalt bedingt einen hohen Wärmewert, der natürlich mit der Molekulargröße wächst und bei den Triosen den Wert von 2000 Calorien erreicht.

Unser Interesse beanspruchen zunächst jene Oxydationen der Zuckerarten und Zuckeralkohole, welche unter Intaktbleiben des Zuckermoleküls verlaufen, daher nur einen relativ kleinen Teil der durch Zuckeroxydation verfügbar werdenden Energie ergeben. Man kennt von diesen interessanten biochemischen Prozessen bislang nur bacterielle.

Der erste einschlägige Fall, den man kennen lernte, war die 1880 von Boutroux (**1**) beobachtete Verarbeitung von Traubenzucker zu Gluconsäure, die einfachste am Zuckermolekül ausführbare Operation. Anfangs schrieb Boutroux diese Wirkung dem Mycoderma aceti zu; später bezeichnete er einen Micrococcus oblongus, den er von Früchten isolierte, als Erreger der Gluconsäuregärung. In Reinkultur ist diese Mikrobe anscheinend noch nicht bekannt; sie steht aber sicher den Essigbacterien nahe. Die entstehende Gluconsäure soll von der d-Gluconsäure verschieden gewesen sein und wurde als Zymogluconsäure bezeichnet. Es erscheint mir diese Unterscheidung allerdings noch sehr der Bestätigung zu bedürfen. Später gab Boutroux (**2**) an, daß dieselbe Mikrobe imstande sei, sowohl Zucker als Gluconsäure in die Ketosäure $CH_2OH \cdot CO \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$, die Oxygluconsäure, überzuführen. Wahrscheinlich dürfte dies jedoch die Wirkung einer anderen Spaltpilzart sein.

Brown (**3**) stellte hierauf fest, daß auch Bact. aceti eine Reihe von analogen Oxydationen auszuführen vermag. Es oxydiert Mannit zu Fructose, aber auch Glykol zu Glykolsäure. Glycerin verbrennt es bis zu CO_2 und H_2O. Erythrit und Dulcit werden nicht angegriffen, ebenso nicht Sorbit, wie Seifert (**4**) angibt, welcher die Oxydation von Mannit zu Fructose durch die genannte Bacterie bestätigt. Besonders interessant war das Studium dieser Oxydationstypen bei dem nahestehenden Bacter. xylinum. Wie Vincent und Delachanal (**5**) fanden, oxydiert auch dieses, auf peptonhaltiger Mannitlösung kultiviert, den Mannit zu Fructose. Mit dem Bacter. xylinum ist das „Sorbosebacterium“, mit dem Bertrand (**6**) arbeitete, identisch. Bertrand beobachtete eine Reihe von bemerkenswerten Oxydationen durch diese Mikrobe. Sie führt Glycerin in Dioxyaceton über, ohne dabei Glycerinaldehyd zu formieren. Ebenso

---

1) L. Boutroux, Compt. rend., *91*, 236 (1880); Justs Jahresber. (1882), I, 178. — **2**) Boutroux, Ebenda, *102*, 924 (1886). Ann. Pasteur, *2*, 308 (1887); Compt. rend., *127*, 1224 (1898); *111*, 185 (1890). — **3**) A. Brown, Journ. Chem. Soc. (1887), I, 638. — **4**) W. Seifert, Zentr. Bakt., II, *3*, 337 (1897). — **5**) C. Vincent u. Delachanal, Compt. rend., *125*, 716 (1897). — **6**) G. Bertrand, Ebenda, *126*, 653, 762, 842, 984 (1898); *127*, 124 728; *122*, 900 (1896); *130*, 1330 (1900). Bull. Soc. Chim. (3), *19*, 302, 347 (1898). Ann. Inst. Pasteur, *12*, 385 (1898). Ann. Chim. et Phys. (8), *3*, 181 (1904).

wirkt sie auf Arabit, Arabinose, Perseit, Volemit, Glucose und Galactose ein und oxydiert Sorbit zu Sorbose. Glykol, Xylit und Dulcit werden nicht verändert. Die Angabe von MATROT (1) daß auch Mycoderma vini Sorbit zu Sorbose oxydiert, trifft nach BERTRAND nicht zu; es verbrennt ihn vielmehr vollständig zu CO_2 und H_2O. Die Wirkung des Sorbosebacteriums besteht nach dem gesagten bei den Zuckeralkoholen darin, daß es die an Stelle 2 befindliche Gruppe CHOH zu CO oxydiert, aber nur bei denjenigen Alkoholen, welche die nächste CHOH-Gruppe so konfiguriert zeigen, daß die OH-Gruppe auf derselben Seite steht.

Die erwähnte Oxydation von Mannit fand HENNEBERG (2) ferner bei Bacter. oxydans, welches Dulcit gleichfalls nicht verändert. Weitere analoge Fälle von Oxydationen teilte PÉRÉ (3) mit. Tyrothrix tenuis und Bacill. mesentericus vulgatus sollen auf Mannitnährboden d-Mannose bilden. Auf Glycerin entsteht vielleicht Glycerose. Aus Mannit bildet nach PÉRÉ Bac. subtilis wahrscheinlich d-Fructose. Wenn auch manche der hier aufgezählten Bacterienformen kräftig Essigsäure aus Äthylalkohol bilden und zu den eigentlichen Essigbacterien zu zählen sind, wie Bacter. xylinum und aceti, so muß die Wirkung auf Hexosen und Hexite nicht mit der Essigsäurebildung parallel gehen. Wenigstens gab SAZÉRAC (4) an, daß eine von ihm isolierte Mikrobe wohl Sorbit kräftig oxydierte, Äthylalkohol aber nur schwierig angriff. Vielleicht ist daher die Alkoholoxydase der Essigbacterien von dem beim Bacter. xylinum anzunehmenden Oxydationsferment verschieden. Nach ALSBERG (5) läßt sich endlich die Bildung von Calciumgluconat aus Traubenzucker auch bei dem Bacter. Savastanoi feststellen, welches den Erreger des Ölbaumkrebses darstellt. Auch ist gluconsaurer Kalk, offenbar bacteriellen Ursprunges, an Wänden von Zuckermagazinen beobachtet worden (6).

Über die relative Wichtigkeit dieser den Atmungsvorgängen beizuordnenden Oxydationen gegenüber der vollständigen Zuckerverbrennung, die den in Rede stehenden Mikroben wohl sicher nebenbei ausführbar ist, fehlen noch genaue Feststellungen. Unmöglich ist es nicht, daß vollständige und unvollständige Oxydationen einander unter bestimmten Bedingungen vertreten.

Eine bemerkenswerte Zwischenstufe zwischen den nun zu besprechenden Spaltungen des Zuckers in Oxydationsvorgängen wäre die von PÉRÉ angegebene Bildung von Glycerose bei Darreichung von Glucose an Tyrothrix und Bac. mesentericus vulgatus. Diese Befunde bedürfen jedoch noch einer Bestätigung.

§ 10.

Produkte unvollständiger Oxydation des Zuckers unter gleichzeitiger Spaltung des Zuckermoleküls. Bildung von organischen Säuren.

Die chemische Erfahrung lehrt, daß die Hexosen ohne Zertrümmerung ihres Moleküls bei ihrer Oxydation zunächst Hexonsäuren liefern, sodann die zweibasischen Zuckersäuren bzw. Schleimsäure; daß aber bei der

---

1) A. MATROT, Compt. rend., *125*, 874 (1897). — 2) W. HENNEBERG, Zentr. Bakt., II, *4*, 20 (1898); *14*, H. 22. — 3) A. PÉRÉ, Ann. Inst. Pasteur, *10*, 417 (1896). — 4) R. SAZÉRAC, Compt. rend., *139*, 90 (1904). O. EMMERLING, Biochem. Zentr., *2*, Nr. 12 (1904). — 5) C. L. ALSBERG, Journ. of Biol. Chem., *9*, 1 (1911). Proc. Soc. Exp. Biolog. Med., *6*, 83 (1909). — 6) VL. STANEK, Ztsch. Zuck.Ind. Böhm., *33*, 547 (1909).

weiteren Oxydation Zerfall der Kohlenstoffkette eintritt und zunächst vor allem Oxalsäure und Traubensäure oder Weinsäure entstehen. Diese Säuren, mit der nahestehenden Äpfelsäure, Citronensäure u. a. finden sich nun ganz allgemein als Körperbestandteile der Pflanze vor und es liegt nahe, an einen Ursprung derselben aus Zucker zu denken. Für eine Reihe von Erfahrungen ist denn auch dieser Zusammenhang bestimmt erwiesen oder wenigstens sehr wahrscheinlich gemacht. Doch kommen gewiß noch manche andere Bildungsarten der Pflanzensäuren in Betracht, wie die Oxalsäure bei verschiedenartigen Umsetzungen im Organismus entstehen kann und entstehen muß. Dessenungeachtet lassen es viele Gründe als empfehlenswert erscheinen, ein Gesamtbild von der Rolle der Pflanzensäuren im Leben der Gewächse gerade an dieser Stelle des Buches einzufügen.

§ 11.

Die Oxalsäure.

Vermöge ihrer Eigenschaft mit Kalk und Magnesia gut krystallisierende schwerlösliche Salze zu bilden, ist die Oxalsäure in Pflanzenauszügen leicht nachweisbar. Da sie auch sehr verbreitet im Stoffwechsel entsteht, so haben diese äußerlichen Momente frühzeitig die Aufmerksamkeit auf diese Säure in physiologischer Hinsicht gelenkt. Im Sauerklee, von dem sie ihren Namen erhalten hat, sowie in Rumex, war sie schon den Chemikern des 17. Jahrhunderts als „Kleesäure“ wohlbekannt. 1776 erhielt sie SCHEELE zuerst künstlich als Produkt der Oxydation von Zucker mit Salpetersäure. BERGMANN, welcher diese Versuche veröffentlichte, nannte die Säure „Zuckersäure“; 1785 zeigte jedoch SCHEELE die Identität derselben mit der Kleesäure. In demselben Jahre wurde die Natur des oxalsauren Kalkes aus Rhabarberwurzel („Rhabarbererde“) durch SCHEELE (**1**) aufgeklärt. Noch 1774 hatte MODEL diesen Stoff für schwefelsauren Kalk gehalten. SCHEELE zeigte nun, daß die Rhabarbererde aus „Sauerkleesalz“ und Kalk bestehe. Er lehrte Methoden zur Aufsuchung der Rhabarbererde (**2**) und ihr weitverbreitetes Vorkommen in Wurzeln und Rinden (**3**). Mikroskopisch hatte schon MALPIGHI (**4**) die Oxalatdrusen in Laubblättern wahrgenommen und hatte dieselben abgebildet. CANDOLLE nannte die bekannten Krystallbündel der Monocotyledonen „Rhaphiden“. Daß diese in Pflanzen so weitverbreiteten krystallinischen Ablagerungen meist aus Calciumoxalat bestehen, haben zuerst C. SCHMIDT, BAYLEY und PAYEN (**5**) ausgesprochen. Ältere Angaben finden sich in den Lehrbüchern der Pflanzenphysiologie von TREVIRANUS und von MEYEN zusammengestellt (**6**).

Das Vorkommen von Calciumoxalat in Aleuronkörnern entdeckte RADLKOFER (**7**); später teilten TSCHIRCH, PFEFFER, KOHL, LÜDTKE (**8**) hierüber Befunde mit.

---

1) SCHEELE, Crells Ann. (1785), I, 19. — **2**) SCHEELE, Ebenda, (1785), II, 513. — **3**) Derselbe, Ebenda (1786), I, 439. — **4**) M. MALPIGHI, Opera omnia Londini (1686), Folio. Anatome plant., I, p. 36, Tafel 20, Fig. 106 E; ferner LEEUWENHOEK, Opera, *2*, 423. — **5**) C. SCHMIDT, Entwurf einer allg. Untersuchungsmethode der Säfte und Excrete der tierischen Organe (1846), p. 64. BAYLEY, Berzelius' Jahresber., *26*, 417 (1847); PAYEN, Mémoir. prés. par div. savants, *9*, 90 (1846). — **6**) TREVIRANUS, Physiologie (1835), *1*, 45; MEYEN, Neues System der Pflanzenphysiologie, *1*, 212 (1837). J. MOLESCHOTT, Physiol. d. Stoffwechsels (1851), p. 275. — **7**) RADLKOFER, zit. bei HOLZNER, Flora (1867), p. 497. — **8**) TSCHIRCH, Sitz.ber. Ges. naturforsch. Freunde Berlin (1887), Nr. 4, p. 52. Bot. Zentr., *31*, 223 (1887). PFEFFER, Jahrb. wiss. Bot., *8*, 429. LÜDTKE, Ebenda, *21*, 62 (1890). KOHL, Kalksalze u. Kieselsäure in den Pflanzen (1889), p. 61.

Auch in Zellmembranen findet sich Calciumoxalat krystallinisch eingelagert, z. B. sehr verbreitet bei Gymnospermen und Nyctaginaceen, worüber die Angaben bei KOHL, HEIMERL (1) und H. K. MÜLLER (2) einzusehen sind. Die von Zellhaut umhüllten an Balken aufgehängten Oxalatdrusen im Innern von Zellen pflegt man als ROSANOFFsche Drusen oder Kalkoxalattaschen (3) zu bezeichnen. Auch bei Thallophyten ist Vorkommen von Calciumoxalat sehr gewöhnlich in mannigfaltigen Formen, doch immerhin weniger allgemein wie bei den höheren Pflanzen.

Über Calciumoxalat bei Algen sind die Angaben von KLEIN, WORONIN, LEITGEB und KOHL (4) zu vergleichen. Beispiele für Vorkommen sind Vaucheria, Spirogyra, Halimeda Tuna, und die Einlagerungen in der Zellmembran von Acetabularia mediterranea. Bei einer Anzahl von Rot- und Braunalgen fand KYLIN (5) ganz geringe Oxalatmengen. Freie organische Säuren sind bei Fucoideen und Florideen kaum im Zellinhalt vorhanden.

Die Literatur über Calciumoxalat bei Pilzen findet sich bei DE BARY, KOHL und ZOPF (6) zusammengestellt. Nach ČELAKOWSKY (7) bestehen die Kalkinkrustationen in den Sporangien mancher Schleimpilze gleichfalls aus oxalsaurem Kalk. Bei den höheren Pilzen ist oxalsaurer Kalk sehr allgemein zu finden. Auffallende Vorkommnisse bieten die großen in kugelförmigen Hyphenerweiterungen enthaltenen Oxalatsphärite von Phallus caninus (8). Erwähnt sei, daß bei vielen Hymenomyceten in Zellmembranen eingelagertes Calciumoxalat vorkommt, wovon PATOUILLARD (9) zahlreiche Fälle namhaft gemacht hat. Auf analytischem Wege wies schon 1804 BOUILLON-LAGRANGE (10) in Polyporus officinalis und igniarius Oxalsäure nach. Daß im Zellsafte vieler Pilze gelöste oxalsaure Salze (Kalisalze ?) vorkommen, haben HAMLETH und PLOWRIGHT, sowie TRIPIER (11) gezeigt.

Die enormen Massen von oxalsaurem Kalk, die manche Flechten enthalten, fielen bereits BRACONNOT (12) auf, welcher in Pertusaria communis 47%, in Chlorangium Jusuffii über 65% der Trockensubstanz an Calciumoxalat nachwies. FR. GOEBEL (13) fand in Lecanora esculenta 66% oxalsauren Kalkes, was von ERRERA (14) bestätigt wurde. Über den Oxalatgehalt von Usnea berichtet SCHULTE (15). Nach SLATER (16) führen die Flechten auch lösliche saure Oxalate. Parmelia saxatilis ist oxalatfrei (17).

---

1) KOHL, l. c., p. 71. MOLISCH, Österr. bot. Ztsch. (1882), 382; RADLKOFER, Justs Jahresber. (1882), I, 423. HEIMERL, Sitz.ber. Wien. Ak., *93*, I, 231 (1886). — 2) H. K. MÜLLER, Dissert. Leipzig 1890. Bot. Zentr., *53*, 111 (1893). — 3) ROSANOFF, Bot. Ztg. (1867), p. 41. KOHL, l. c., p. 80; J. WITTLIN, Bot. Zentr., *67*, 33 (1896). PENZIG, Ebenda, *1*, 208 (1880); E. HEINRICHER, Sitz.ber. Wien. Ak., Math.nat. Kl., Abt. I, *124*, 195 (1915). — 4) J. KLEIN, Flora (1877), 315; POULSEN, Ebenda, p. 45. BUSCALIONI, Malpighia, *9*, *10* (1896—97). WORONIN, Bot. Ztg. (1880), p. 427; LEITGEB, Sitz.ber. Wien. Ak., *96*, I, 13 (1888). KOHL, l. c., p. 64 u. Bot. Zentr., *44*, 137 (1890). — 5) KYLIN, Ztsch. physiol. Chem., *94*, 348 (1915). — 6) DE BARY, Vergl. Morph. u. Biol. d. Pilze (1884), p. 11. KOHL, l. c., p. 65. ZOPF, Schenks Handb. d. Bot., *4*, 398 (1890). J. TOPIN, Bot. Zentr., *95*, 160 (1904). — 7) L. ČELAKOWSKY jun., Sitz.ber. kgl. böhm. Ges. d. Wiss. (1909), *24* (1910). — 8) Vgl. CH. V. BAMBEKE, Bull. Ac. Roy. Belg., 1914, p. 167. — 9) N. PATOUILLARD, Rév. mycol., *4*, 208, 87, 213 (1882); *5*, 167 (1883). Journ. de Micrograph., *8*, 38 (1884); PLOWRIGHT, Bull. Soc. Mycol. (1898), p. 13. — 10) BOUILLON-LAGRANGE, Ann. de Chim., *51*, 75 (1804). — 11) W. M. HAMLETH u. CH. B. PLOWRIGHT, Chem. News, *36*, 93 (1877). F. M. TRIPIER, Journ. de Pharm., *24*, 638. FRITSCH, Arch. Pharm. (1889), p. 193. — 12) BRACONNOT, Ann. de Chim et Phys. (2), *28*, 318 (1825). — 13) FR. GOEBEL, Schweigg. Journ., *60*, 393 (1830). — 14) ERRERA, Bull. Acad. Roy. Belg. (3), *26*, Nr. 7 (1893). — 15) F. SCHULTE, Beihefte Bot. Zentr., *18*, II, 20 (1905). — 16) SLATER, Chem. Gaz. (1856), p. 130. — 17) P. Q. KEEGAN, Chem. News, *114*, 74 (1916).

Auffallenderweise scheint in Laub- und Lebermoosen Ablagerung von oxalsaurem Kalk normalerweise zu fehlen. Auch KOHL (1) suchte danach vergeblich. Doch ist es nach unveröffentlichten Beobachtungen im hiesigen Institute (BORESCH) unter bestimmten experimentellen Bedingungen möglich, in Moosblättern reichliche Bildung von Calciumoxalat hervorzurufen.

In Farnen ist oxalsaurer Kalk kein seltenes Vorkommnis. Hierüber vgl. Angaben von MONTEVERDE (2) für Marattiaceen und besonders jene von POIRAULT (3).

Einzelne monocotyledone Gruppen werden als selten oxalathaltig angegeben, doch konnte MONTEVERDE (4) auch bei den sonst als oxalatarm bezeichneten Gräsern in sehr zahlreichen Fällen Oxalat nachweisen. KOHL nennt unter den nicht Kalkoxalat führenden Gruppen die Cyperaceen, Najadaceen und Lemnaceen. Bei den Dicotyledonen fehlt, soweit die Erfahrungen reichen, Oxalat nur den Orobanchaceen, sowie den meisten Rhinanthaceen und Lentibulariaceen nach MOHL. Am meisten oxalsaurer Kalk pflegt in Laubblättern abgelagert zu sein. BORODIN (5) unterschied hinsichtlich der anatomischen Verteilung der Krystalle diffuse und „differenzierte“ Ablagerung von Calciumoxalat. In den sekundären Leptomschichten, Borken, hier und da auch im Holze, ist reichlich Oxalat abgelagert (6). Bei Quillaja Saponaria sind die Krystalle als zahlreiche glitzernde Stellen mit freiem Auge sichtbar. Auch die Samenschale enthält in einzelnen Fällen, wie bei Leguminosen und Papaver, reichlich oxalsauren Kalk (7). Sogar im Embryo wird Oxalat nicht selten gefunden, so bei Palmen, Convolvulaceen (8), Leguminosen (9). Bei Beta ist in der Fruchthülle am meisten Oxalat enthalten, aber noch der geschälte Samen enthält 0,39% der Trockensubstanz an Oxalat (10). Die äußeren Gewebe sind meist frei von Oxalat, doch hat MÖBIUS (11) Fälle von Rhaphiden in Epidermiszellen angegeben (Schuppenhaare des Fruchtknotens von Cocos).

Der oxalsaure Kalk findet sich in einer großen Reihe krystallographisch unterscheidbarer Formen, die bei KOHL zusammengestellt sind. Dieselben gehören entweder dem tetragonalen oder dem monoklinen System an. Zu dem ersteren gehören die bekannten oktaederähnlichen Krystalle, zu den letzteren die Rhaphiden. Die vielfach vorkommenden stachelkugelartigen Drusen können tetragonaler oder monokliner Natur sein. Das „kryptokrystallinische“ Kalkoxalat (Krystallsand, sable tétraédrique von VESQUE), wie es bei Rubiaceen und Solanaceen in besonderen Zellen häufig vorkommt, ist monoklin (12). Wie zuerst SOUCHAY und LENSSEN (13) fanden, enthält tetragonales Calciumoxalat 6 Äquivalente, das monokline 2 Äquivalente

---

1) KOHL, l. c. (1889), p. 65. — 2) N. MONTEVERDE, Justs Jahresber. (1889), I, 725. — 3) POIRAULT, Journ. de Bot., *7*, 72 (1893). Ann. Sci. Nat. (7), *18*, 113 (1893). — 4) N. A. MONTEVERDE, Bot. Zentr., *43*, 327 (1890). Justs Jahresber. (1886), I. 277. — 5) J. BORODIN, Bot. Zentr., *50*, 51 (1892); *54*, 210 (1893). Blütenorgane: J. WOJCICKI, Kosmos, *38*, 1244 (1913). — 6) In der Rinde von Shorea robusta 8—10% Oxalat: C. F. CROSS u. E. J. BEVAN, Journ. Soc. Dyers Col., *35*, p. 68 (1919). — 7) HOLFERT, Flora 1890. Sabadillsamen nur im jugendlichen Zustand nach TSCHIRCH, Schweiz. Woch.schr. f. Ch. u. Pharm., *56*, 457 (1918). — 8) MICHEELS, Bull. Acad. Roy. Belg. (3), *22*, 391 (1891). F. CZAPEK, Sitz.ber. Wien. Ak. 1893. — 9) CALDARERA, Justs bot. Jahresber. (1898), II, 221. — 10) G. DOBY, Österr.-Ung. Ztsch. Zuck.Ind., *37*, 596 (1908). STROHMER u. FALLADA, Chem. Zentr. 1906, I, 1440. — 11) M. MÖBIUS, Ber. bot. Ges., *23*, 485 (1905). — 12) KOHL, l. c., p. 34. G. ARCANGELI, Bot. Zentr., *50*, 82 (1892). Dilleniaceen: H. SOLEREDER, Bot. Jahrbüch., Festband 1914, p. 578. — 13) A. SOUCHAY u. E. LENSSEN, Lieb. Ann., *100*, 322 (1856).

Krystallwasser. Ihre Behauptung, daß das erstere bei langsamer, das letztere bei rascher Ausscheidung entstehe, hat sich mindestens in dieser apodiktischen Form nicht bestätigen lassen. Die Versuche von VESQUE, KNY und KOHL (1) lassen eine Entscheidung in dieser Frage noch nicht zu.

Magnesiumoxalat tritt nach MONTEVERDE (2) in Form von stark doppeltbrechenden radialstreifigen Sphäriten, oder von unregelmäßigen Aggregaten fast in jeder Zelle der Epidermis trockener Blätter, seltener in den Mesophyllzellen derselben, bei zahlreichen Paniceen auf. Bei Setaria viridis und anderen wurde es auch in frischen Blättern gefunden. Die Verhältnisse der Verteilung und die zeitliche Folge des Auftretens sind dieselben wie beim Calciumoxalat, doch beginnt die Ablagerung des Magnesiumoxalates beträchtlich später.

Als Erkennungsmerkmale für oxalsauren Kalk werden gewöhnlich folgende benutzt: die Unlöslichkeit in konzentrierter Essigsäure, die Löslichkeit in verdünnten Mineralsäuren, wie HCl, HNO_3, H_2SO_4, die Ausscheidung von Gipsnadeln nach Auflösen der Krystalle in Schwefelsäure und der Übergang beim Glühen in Calciumcarbonat. Die Essigsäureprobe hat möglichst lange zu dauern, da die Säure durch viele Zellsubstanzen nur sehr langsam eindringt. Absolut sichere Gewähr gegen Verwechslung mit anderen organischsauren Kalksalzen ist aber, meiner Meinung nach, durch diese Reaktionen nicht gegeben (3), und öfters mögen Calciummalat und Calciumcitrat mit Oxalat verwechselt worden sein. Hier hat die chemische Analyse unbedingt die mikrochemischen Versuche zu kontrollieren. Für die Rhaphiden von Scilla maritima und von Mesembryanthemum-Arten scheint die Zusammensetzung aus Calciumoxalat sicherzustehen (4).

Die Krystalle von oxalsaurer Magnesia sind in heißem Wasser besser löslich als das Kalksalz, geben nach der Lösung in H_2SO_4 keine Gipskrystalle, liefern mit Gipslösung Krystalle von Calciumoxalat und lassen sich durch Zusatz von Natriumphosphat, Chlorammonium und Ammoniak in die bekannten Ammoniummagnesiumphosphatkrystalle überführen. Als saures Kaliumsalz im Zellsafte gelöst findet sich Oxalsäure in vielen Oxalis- und Rumex-Arten, in Blättern von Rheum, Spinacia oleracea, Geranium acetosum L., Phytolacea decandra, Atropa Belladonna, im Bläscheninhalte der Trichome von Mesembryanthemum crystallinum nach VOELCKER (5); als lösliches Natronsalz in Salicornia und Salsola. Übrigens ist gelöstes Alkalioxalat sicher weit verbreitet, denn GIESSLER (6) konnte durch Injektion von konzentrierter Calciumchloridlösung in Pflanzenteilen oft Oxalatausscheidungen in Zellen nachweisen, die normalerweise keine Oxalatausscheidungen besitzen. Am meisten bildeten sich diese in peripheren Geweben, weniger in den unterirdischen Teilen. Nach PATSCHOVSKY (7) der die Injektion mit Ferrosulfat und Fällung als Eisenoxalat zur Untersuchung der Lokalisation löslicher Oxalate anwendete, fehlen lösliche Oxalate überall, wo normal kein Calciumoxalat abgelagert wird. Regelmäßig führen die Gruppen Polygonales und Centrospermae gelöstes Oxalat. Durch

---

1) VESQUE, Compt. rend., *78*, 749. Ann. Sci. Nat., *19*, 300 (1874). L. KNY, Ber. bot. Ges., *5*, 387 (1887). KOHL, l. c. (1889), p. 26. — 2) N. A. MONTEVERDE, Bot. Zentr., *43*, 329 (1890). — 3) Kritisches bei O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie. Berlin 1913, p. 136. H. MOLISCH, Mikrochemie der Pflanze. Jena 1913, p. 101. — 4) Vgl. H. ZIEGENSPECK, Ber. dtsch. bot. Ges., *32*, 630 (1914); G. ZWICKY, Dissert. Zürich 1914. — 5) A. VOELCKER, Journ. prakt. Chem., *50*, 240 (1850). — 6) R. GIESSLER, Jenaische Ztsch. Naturwiss., *27*, 344 (1893). — 7) N. PATSCHOVSKY, Ber. dtsch. bot. Ges., *36*, 542 (1918). Für Rheum: TSAKALOTOS, Schweiz. Apoth.-Ztg., *57*, 303 (1919).

Kochen der Keimlinge von Convolvulaceen erhält man in den Milchröhren Niederschläge von oxalsaurem Kalk, indem die löslichen Kalksalze und Oxalate durch Diffusion in den getöteten Zellen zusammenkommen (1). Dasselbe scheint auch bei der Wurzel von Apocynum cannabinum nach TUNMANN (2) anzunehmen zu sein. MOLISCH (3), der den Nachweis gelöster Oxalate durch die Fällung mit gesättigtem alkoholischem NaOH, mit Bleiacetat oder mit $BaCl_2$ vornahm, erzielte recht häufig positive Befunde, z. B. weitverbreitet bei Polygonaceen, Chenopodiaceen, Amarantaceen, Begoniaceen u. a. Nicht zu bezweifeln ist es auch, daß geringe Mengen von oxalsaurem Kalk in der Pflanze gelöst vorkommen, worüber Angaben von WAHRLICH, WEHMER und BELZUNG (4) zu vergleichen sind. Zweifelhaft erscheint mir das von SCHMIEDER (5) angegebene Vorkommen von oxalsaurem Eisen in Polyporus officinalis. Freie Oxalsäure könnte in geringen Mengen wohl vorkommen, doch ist sie nirgends sicher nachgewiesen. ROCHLEDER gab an, daß die männlichen Kätzchen von Juglans regia viel freie Oxalsäure enthalten. Freie Oxalsäure soll sich ferner nach BOUSSINGAULT (6) in den Haaren von Cicer arietinum finden. Übrigens hat natürlich reichliches Vorkommen sauerer Oxalate chemisch und physiologisch völlig die Bedeutung des Vorkommens von kleinen Mengen freier Oxalsäure, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Oxalsäure eine der am stärksten elektrolytisch dissoziierten organischen Säuren ist.

Zur Bestimmung der Oxalsäure kocht man das zerkleinerte Pflanzenmaterial mit sehr verdünnter HCl aus, macht das filtrierte Extrakt mit Ammoniak alkalisch, fügt Essigsäure zu und fällt die Oxalsäure mit Calciumacetat quantitativ aus (7). Das weitere Verfahren kann nun entweder das gewöhnliche aus den Handbüchern der analytischen Chemie zu ersehende Verfahren der Wägung als geglühtes Calciumoxyd sein, oder man kocht, wie es BERTHELOT und ANDRÉ taten, die Fällung mit Schwefelsäure, treibt das gebildete CO mit CO_2 aus, und bestimmt das CO durch Absorption mit Kupferchlorür in HCl-haltiger Lösung. Besser scheint das neue Verfahren von KRAUSE (8) zu sein, nach welchem die Oxalsäure durch Essigsäureanhydrid in CO übergeführt wird. Direkt wägbar ist Calciumoxalat, wenn das Trocknen im Gooch-Tiegel erfolgt; der Niederschlag enthält dann konstant 1 Mol. Krystallwasser (9).

Zur qualitativen Erkennung der Oxalsäure hat man auch die Entwicklung von Kohlensäure bei eingreifenden Oxydationen benutzt (10). SACHER (11) empfiehlt zum Oxalsäurenachweis eine verdünnte Manganosalzlösung mit etwas Lauge versetzt. Bei Zusatz von wenig Oxalsäure

---

1) F. CZAPEK, Sitz.ber. Wien. Ak. 1893. — 2) O. TUNMANN, Pharm. Zentr.-Halle, *49*, 304 (1908). — 3) H. MOLISCH, Flora, Bd. 111—112 (Stahl-Festschrift), p. 60 (1918). Über saure Oxalate: JUNGFLEISCH u. LANDRIEN, Compt. rend., *158*, 1306 (1914). — 4) H. WAHRLICH, Bot. Zentr., *53*, 113 (1893); WEHMER, Landw. Vers.stat., *40*, 439 (1892). BELZUNG, Journ. de Bot., *8*, 213 (1894). — 5) SCHMIEDER, Arch. Pharm. (1886). — 6) BOUSSINGAULT, Die Landwirtschaft, deutsch von GRAEGER, *1*, 191. — 7) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., *101*, 354 (1885). A. GRÉGOIRE u. E. CARPIAUX, Bull. Soc. Chim. Belg., *26*, 431 (1912). Für Coniferennadeln: J. OTTO, Ztsch. analyt. Chem., *51*, 296 (1912). Vgl. auch WEHMER, Zentr. Bakt., II, *37*, 31 (1913); J. BUROMSKY, Ebenda, *38*, 506 (1913). — 8) H. KRAUSE, Ber. dtsch. Chem. Ges., *52*, p. 426 (1919) und Ebenda, p. 1222. E. OTT, Ebenda, p. 752. — 9) S. GOY, Chem.-Ztg., *37*, 1337 (1913). Bestimmung von Oxalsäure ferner E. ARBENZ, Mitteil. Lebensmitt. u. Hyg., *8*, H. 2 (1917). — 10) Vgl. W. OECHSNER DE CONINCK u. RAYNAUD, Bull. Soc. Chim. (4), *9*, 301 (1911). TARAK NATH DAS, Chem. News, *99*, 302 (1909). — 11) J. F. SACHER, Chem.-Ztg., *39*, 319 (1915); CARON u. RAQUET, Ann. Chim. anal. appl. (2), *1*, 205 (1919).

löst sich das Mn $(OH)_2$ auf und es bleibt eine scharfe rötliche Färbung zurück (Permanganatspuren).

Im Sauerampfer fand FLEURY (1) 1,11% der Frischsubstanz der grünen Teile an Oxalsäure. OTTO (2) fand in den Blattstielen blühender Rheum-Arten Mitte Mai im Mittel 0,228% an löslichen Oxalaten als freie Oxalsäure berechnet. Später erhöhte sich der Oxalsäuregehalt auf 0,32%. Rheum nutans war von den untersuchten Arten am reichsten an Oxalsäure. Auch nach den früheren Feststellungen von BERTHELOT und ANDRÉ (3) ist der Oxalsäuregehalt bei verschiedenen Pflanzen, Rumex, Amaranthus caudatus, Mesembryanthemum bis zum Sommer steigend, nimmt aber später im September wieder ab. Coniferennadeln sind nach den Analysen von OTTO gleichfalls im Alter reicher an Oxalsäure. In allen Fällen wurden die Blätter von allen Organen der höheren Pflanzen am oxalsäurereichsten befunden. Bei Rheum fand VAN ITALLIE (4) maximal nahe an 1% Oxalsäuregehalt. Vgl. auch TSAKALOTOS, l. c. Frische Beta-Blätter (5) sollen nach A. MÜLLER 4% Oxalsäure, hiervon ein Drittel gelöst, enthalten, was aber wohl zu hoch gegriffen sein dürfte. JANECEK (6) bestimmte in der Futterrübe (Wurzel) 0,071% Oxalsäure, WEISBERG (7) 0,065% lösliches und 0,062% unlösliches Oxalat. Nach SIEWERT (8) enthalten Kartoffelknollen 0,017%, Malzkeime 0,04—0,064% Oxalat. Der lufttrockene Wurzelstock von Typha enthält nach THOMS 0,74% oxalsauren Kalkes (9). Nach PORSCH (10) tritt bei den Haft- und Nährwurzeln der epiphytischen Araceen ein Unterschied in dem Gehalte an Oxalatdrusen zutage, indem die Nährwurzeln viele Oxalatdrusen und keine Rhaphiden führen, die Haftwurzeln aber nur nach Verletzungen Oxalatdrusen ausbilden. Es hängt dies offenbar mit dem viel stärkeren Stoffumsatze der Nährwurzeln zusammen. Äußerst oxalatreich sind, wie schon SCHLEIDEN (11) hervorhob, die Cacteen. Pilocereus senilis enthält zwischen 80 und 90% der Trockensubstanz an Kalkoxalat, welches sich während des Lebens der Pflanze nach und nach ansammelt. Nach KRAUS (12) sind andere Cacteen ebenfalls reich an Oxalat. Nach den Analysen von ANDRÉ (13) ist ferner in Mesembryanthemum crystallinum Oxalsäure in löslicher und unlöslicher Form sehr reichlich vorhanden, ebenso in Sedum azureum.

Manche Rinden sind sehr oxalatreich. Nach SMITH (14) führen die Rinden mancher Eucalypten über 16% an Calciumoxalat. Shorea robusta nach CROSS 8—10%. Zimtrinde von wildem Ceylonzimt enthält nach HENDRICK (15) bis 6,62% an Oxalat. SEYOT (16) verglich bei Prunus den Oxalatgehalt in Fruchttrieben und Holztrieben und fand, daß in den ersteren die 3—4fache Menge vorhanden ist.

---

1) G. FLEURY, Repert. Pharm. (3), *11*, 388 (1899). — 2) OTTO, Landw. Jahrb., *24*, 273 (1895). Justs Jahresber. (1897), I, 151; TSAKALOTOS, Schweiz. Apoth.-Ztg., *57*, 303 (1919). — 3) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., *102*, 995 u. 1043 (1886). Ann. Chim et Phys. (6), *10* (1887). — 4) L. VAN ITALLIE u. H. J. LEMKES, Pharm. Weekbl., *54*, 1234 (1917). — 5) A. MÜLLER, Zentr. Agrik.chem. (1880), p. 236. Rosaceen: SEYOT, Assoc. Fr. Av. Sci. Cherbourg 1905, p. 445; Sennesblätter: WALLIS, Pharm. Journ., *89*, 609 (1913). — 6) G. JANECEK, Zentr. Agrik.-chem. (1880), p. 532. — 7) J. WEISBERG, Justs Jahresber. (1894), I, 372. — 8) SIEWERT, Landw. Vers.stat., *28*, 263 (1883). — 9) H. THOMS, Ber. dtsch. pharm. Ges., *26*, 179 (1916). Viele weitere Zahlenbelege für pflanzliche Produkte bei E. ARBENZ, Mitteil. Lebensmitt.Unters. u. Hyg., *8*, 98 (1917). — 10) O. PORSCH, Denkschrift. Wien. Akad., *79*, 390 (1911). — 11) SCHLEIDEN, Mém. Acad. St. Petersb. (6), *4* (1839). — 12) GR. KRAUS, Flora (1897), p. 65. — 13) G. ANDRÉ, Compt. rend., *140*, 1708 (1905). — 14) H. G. SMITH, Proc. Roy. Soc. N.S.-Wales (1905). — 15) J. HENDRICK, The Analyst, *32*, 14 (1907). — 16) SEYOT, Assoc. Fr. Av. Sci. Cherbourg (1905), p. 445.

Wenn wir uns bei der Untersuchung der Frage, wie die Oxalsäure im Pflanzenorganismus entsteht, zunächst der Bildung von Oxalsäure bei Bacterien zuwenden, so haben wir zu berichten, daß in Bacterienkulturen Oxalsäure ein verbreitetes und unter verschiedenen Ernährungsbedingungen auftretendes Produkt darstellt. SLATER (1) beobachtete bei Bac. corallinus auf Gelatine-Traubenzucker-Nährboden am Rande der rotgefärbten Kolonien Auftreten von Calciumoxalatkryställchen. ZOPF (2) erkannte eine Anzahl von Essigbacterien, wie Bact. aceti, acetigenum, acetosum, Kützingianum, Pasteurianum, xylinum, als Formen, welche auf Traubenzuckernährboden reichlich Oxalsäure bilden, niemals jedoch auf zuckerfreiem Substrat. Diese Versuche erweiterte sodann BANNING (3), der noch für eine Reihe anderer Bacterien Oxalsäurebildung konstatierte. Unter keinen Bedingungen bildeten Oxalsäure Bac. fluorescens liquefaciens, mycoides, subtilis, Micrococcus agilis und tetragenus, Sarcina aurantiaca, Spirillum volutans, Bact. coli commune, acidi lactici und lactis aerogenes, Streptococcus pyogenes und Staphylococcus pyogenes aureus. Bei den 15 untersuchten Oxalsäurebildnern war allgemein nur Glucose zur Bildung der Säure geeignet, die übrigen Zuckerarten nicht in allen Fällen. Bemerkenswert ist die Angabe BANNINGS, daß manche Essigbacterien auch aus Äthylalkohol, Äthylenglykol, Glycerin, Erythrit, Mannit, Essigsäure, Isobuttersäure, Milchsäure, Malonsäure, Brenzweinsäure und alle Oxalsäurebildner aus Glykolsäure Oxalsäure bilden können. Negativ war die Nachsuche nach Oxalsäure in Kulturen auf Glykokoll, Leucin, Harnstoff und Tyrosin. Mithin kann Oxalsäure auch als Oxydationsprodukt einfacherer Kohlenstoffverbindungen gebildet werden, sei es direkt, wie es für Äthylalkohol $CH_2OH \cdot CH_3$, Essigsäure $CH_3 \cdot COOH$ und Äthylenglykol $CH_2OH \cdot CH_2OH$ beim Übergange in Oxalsäure $COOH \cdot COOH$ wahrscheinlich ist, sei es indirekt nach vorhergegangenen Spaltungen, wie bei Glycerin, Isobuttersäure. Sie muß also nicht stets aus Hexosen stammen. Zu prüfen wäre noch ob Oxalsäure als intermediäres Produkt bei bacteriellen Stoffwechselprodukten entstehen kann. Doch werden nicht alle Bacterien voraussichtlich imstande sein, die toxisch wirkende Oxalsäure in CO_2 und H_2O weiter zu spalten. Von den gewöhnlichen Bodenbacterien soll nach VITALI (4) Oxalsäure nicht angegriffen werden. Es bleibt daher zweifelhaft, inwiefern Bacterien bei dem Verschwinden der erheblichen Mengen oxalsauren Kalkes, welche mit dem abfallenden Laube und mit Baumrinden dem Boden überliefert werden, im Laufe der Mineralisierung der Pflanzenreste beteiligt sind. Hier scheinen noch manche Lücken in der Erfahrung zu bestehen.

Sehr wichtig zum Verständnisse der biochemischen Rolle der Oxalsäure sind die Erfahrungen, welche bezüglich der Oxalsäurebildung in Pilzkulturen durch eine Reihe verschiedener Forscher gesammelt wurden. ZOPF (5) hat uns mit einer Hefeart, dem Saccharomyces Hansenii bekannt gemacht, welche aus verschiedenen Zuckerarten und Kohlehydraten keinen Äthylalkohol, wohl aber in reichlichem Maße Oxalsäure formiert. Diese Oxalsäurebildung ließ sich in Kulturen der Hefe auf Galactose, Traubenzucker, Rohrzucker, Milchzucker, Maltose, Dulcit, Mannit und auch auf Glycerin sicherstellen; quantitative Angaben fehlen. Man muß die Hefe allerdings monatelang kultivieren, ehe auf den genannten Substraten reichlich Oxal-

---

1) C. SLATER, Quarterl. Journ. Micr. Sci., *32* (1891). — 2) W. ZOPF, Ber. bot. Ges., *18*, 32 (1900). — 3) F. BANNING, Zentr. Bakt., *8*, 395 (1902). — 4) D. VITALI, Chem. Zentr. (1896), I, 47. — 5) W. ZOPF, Ber. bot. Ges., *7*, 94 (1889).

säure nachweisbar ist. Da bei der Zerstörung von Pflanzensäuren im Humifikationsprozesse im Boden nach BAILS (1) Untersuchungen Sproßpilze eine wichtige Rolle spielen, so liegt es nahe, an eine Zerstörung von Oxalsäure durch solche Organismen zu denken. Doch greifen nach BAIL diese Hefearten gerade die Oxalsäure und die Citronensäure nicht an.

Die Säure, welche Mucor Rouxii reichlich bildet, dürfte wohl zum größten Teile Oxalsäure sein (2). Eine bekannte und allgemein nachweisbare Erscheinung ist die Bildung von Oxalsäure durch Schimmelpilze in zuckerhaltigen Nährlösungen. DE BARY (3) befaßte sich mit der reichlichen Oxalsäurebildung durch Peziza sclerotiorum (Sclerotinia Libertiana Fuck.) und sprach bereits hiervon als von einer „Oxydationsgärung". Er erkannte auch, daß bei Kalkzusatz mehr Oxalsäure als in kalkfreien Substraten produziert wird. Schon früher hatte DUCLAUX (4) die Oxalsäure als ein Produkt unvollständiger Oxydation des Zuckers angesehen. Diese Auffassung ist später besonders durch die trefflichen Untersuchungen von WEHMER (5) gefestigt worden. WEHMER zeigte, daß bei Aspergillus niger Fälle eintreten können, in welchen nicht vorwiegend Kohlensäure als Atmungsprodukt entsteht, sondern Oxalsäure. Jedoch sind dies, wie WEHMER (6) später mitteilte, inkonstante, in ihren Bedingungen noch nicht aufgehellte Befunde. Bei den quantitativen Untersuchungen über den Oxalsäurestoffwechsel muß man bedenken, daß die gefundenen Zahlen nicht der gesamten vom Pilze gebildeten Oxalsäure entsprechen müssen, weil ja ein Teil der Säure zu CO_2 und H_2O oder anderen Produkten umgewandelt worden sein kann. Aspergillus niger bildet Oxalsäure übrigens nicht allein auf Zuckersubstrat, sondern auch bei Darreichung von Salzen organischer Säuren, von Albumosen, von Aminosäuren, weniger aus Glycerin und Pflanzenfetten; gar keine Oxalsäure wird bei Gegenwart freier organischer Säuren gebildet. EMMERLING (7) hat weiterhin gezeigt, daß Aspergillus auf verschiedenen Monoaminosäuren, Polypeptiden, Witte-Pepton, Eiweißstoffen kultiviert, reichlich Ammoniumoxalat bildet. Schon WEHMER war aufgefallen, daß die Stickstoffquelle auf die Oxalsäurebildung Einfluß nimmt, so daß der Pilz bei Darreichung von Zucker und Salmiak oder Ammoniumsulfat keine Oxalsäure bildet, sondern nur dann, wenn man Pepton als Stickstoffquelle darreicht. Auffallend groß ist die auf reinem Peptonsubstrat produzierte Oxalsäuremenge, so daß nach EMMERLING die nach mehrwöchentlicher Kultur des Pilzes eingedampfte Kulturflüssigkeit zu einem Krystallbrei von Ammoniumoxalat erstarrt. PROSKAUER (8) sah übrigens auch bei Bacillus tuberculosis analog reichliche Bildung von Oxalsäure. Den quantitativen

---

1) O. BAIL, Zentr. Bakt. (2), *8*, 567 (1902). — 2) Vgl. CALMETTE, Ann. Inst. Pasteur, *6*, 604 (1892). Die Meinung von EIJKMAN, Zentr. Bakt., I, *16*, 97 (1894), daß es sich um Milchsäure handle, erscheint mir nicht wahrscheinlich. — 3) DE BARY, Bot. Ztg. (1886), p. 400. Sclerotinia cinerea: J. S. COOLEY, Ann. Missouri Bot. Gard., *1*, 291 (1914). — 4) DUCLAUX, Chimie Biologique (Encyclop. chim. IX), p. 219 (1883). — 5) C. WEHMER, Bot. Ztg. (1891), p. 233. — 6) WEHMER, Zentr. Bakt., II, *3*, 102 (1897); *15*, 688 (1906). Ber. bot. Ges., *24*, 381 (1906); Biochem. Ztsch., *59*, 63 (1913). Andererseits kann bei degenerierendem Aspergillus das Oxalsäurebildungsvermögen verloren gehen: WEHMER, Zentr. Bakt., II, *49*, 145. — 7) O. EMMERLING, Zentr. Bakt., II, *10*, 273 (1903). WEHMER, Bot. Zentr., *51*, 337 (1892). B. HEINZE, Ann. mycol., *1*, 344 (1903). ABDERHALDEN u. TERUUCHI, Ztsch. physiol. Chem., *47*, 394 (1906). Über den Einfluß der Gegenwart von Ammoniumsalzen bes. F. BOAS u. H. LEBERLE, Biochem. Ztsch., *92*, 170 (1918); *95*, 170 (1919). Beihefte bot. Zentr., *36*, I, 135 (1919). Über physiol. Bedeutung der Oxalsäure auch MOLLIARD, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 351 (1919). — 8) PROSKAUER, Chem. Zentr. (1903), I, 1152.

Bestimmungen WEHMERS seien einige Daten entnommen. Aspergillus niger bildete nachstehende Trockenpilzgewichte und als Calciumoxalat gewogene Oxalsäurequantitäten:

Auf	Ca-Oxalat	Pilzgewicht	Auf	Ca-Oxalat	Pilzgewicht
Glucose	0,278 g	0,228 g	Glycerin	0,240 g	0,475 g
Olivenöl	0,194 g	0,810 g	Weinsäure . . .	0,000 g	0,155 g
Chinasäure . . .	0,000 g	0,226 g	Citronensäure . .	0,000 g	0,240 g
Milchsäure . . .	0,000 g	0,260 g	Ammoniumtartrat	0,767 g	0,030 g
Pepton	0,530 g	0,162 g	Kaliumtartrat . .	0,550 g	0,032 g
Ammoniumcitrat.	0,390 g	0,056 g	Ammoniummalat.	0,267 g	0,027 g

PFEFFER (**1**) hat im Anschluß an die WEHMERschen Beobachtungen näher ausgeführt, daß man aus den erwähnten Beeinflussungen der Oxalsäurebildung durch die Stickstoffnahrung und durch die Gegenwart freier organischer Säuren schließen dürfe, daß die Oxalsäurebildung ein regulatorisch gelenkter Prozeß sei, welcher Hemmungen und Steigerungen erfährt. Daraus aber können wir den Schluß ziehen, wie überaus vorsichtig wir sein müssen, wenn wir aus einer starken Oxalsäurebildung nach Darreichung bestimmter Kohlenstoffquellen auf eine leichtere Entstehungsmöglichkeit der Säure aus jener Substanz schließen wollen. Nach CHARPENTIER (**2**) ist während des Entwicklungsganges von Aspergillus die Oxalsäurebildung am stärksten, wenn sich die Conidien ausbilden. Oxalsäure produzieren auch viele Penicillium-Arten reichlich, so das von CURRIE (**3**) beschriebene Penicillium oxalicum.

Man darf annehmen, daß die Oxalsäure zu jenen Stoffwechselprodukten gehört, welche in stärkerer Anhäufung schädlich wirken. Gegen diese Gefahr vermag sich der Pilz durch die Neutralisation der Säure mittels Ammoniak oder Kalk zu schützen. Wenn man den Übergang der Oxalsäure in lösliches Ammoniumsalz als regulatorischen Vorgang betrachtet, so werden die Giftwirkungen der Oxalsäure hauptsächlich auf ihre starke elektrolytische Dissoziation, d. i. auf das $H^{\cdot}$-Ion, bezogen. Doch fehlen voraussichtlich auch den Oxalatanionen Giftwirkungen nicht ganz. Zu bemerken bleibt, daß man nicht bei allen Pflanzen durch fortgesetzte Neutralisation der gebildeten Oxalsäure eine Anhäufung derselben bis über die normalen Grenzen erreichen kann (**4**), so daß also gewiß noch andere hier nicht berührte Vorgänge bei diesen Prozessen beteiligt sind. Die erwähnten von WEHMER an Pilzen erzielten Ergebnisse lassen Nutzanwendungen hinsichtlich der Entstehungsgeschichte der Oxalsäure bei den höheren Pflanzen zu. Im wesentlichen dürfte die Oxalsäure auch bei den Phanerogamen als Produkt unvollständiger Oxydation von Hexosengruppen aufzufassen sein. Doch sind andere Entstehungsursachen ebenfalls möglich und auch jedenfalls im Organismus realisiert. Man hat von verschiedenen Seiten gerade hinsichtlich der Oxalsäure die Bedeutung einzelner physiologischer Momente allzu einseitig in den Vordergrund gerückt, und so kommt es, daß eine Reihe von Anschauungen auf diesem Gebiete unhaltbar sind, obwohl sie manches Richtige enthalten.

---

1) W. PFEFFER, Sitz.ber. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. (1891), p. 24. Über Oxalsäurebildung bei Aspergillus vgl. ferner BLOCHWITZ, Zentr. Bakt., II, *39*, 497 (1913); THOM u. CURRIE, Journ. Agric. Research, *7*, 1 (1916). — **2**) P. G. CHARPENTIER, Compt. rend., *141*, 367 (1905). — **3**) J. N. CURRIE u. CH. THOM, Journ. Biol. Chem., *22*, 287 (1915). Chem. Mechanismus: RAISTRICK u. CLARK, Biochem. Journ., *13*, 329 (1919). — **4**) Vgl. W. BENECKE, Bot. Ztg., *65*, II, 73 (1907).

Aufzugeben ist die seit 1840 durch LIEBIG vertretene, auch von MULDER angenommene Meinung, daß die Oxalsäure wie die anderen organischen Säuren in den grünen Teilen der höheren Pflanzen als Zwischenprodukte bei der Reduktion und Kondensation der Kohlensäure durch den Chlorophyllapparat aufzufassen sind. Schon MOHL (**1**) machte seine Stimme dagegen geltend. Verteidiger fand die LIEBIGsche Hypothese aber zu allen Zeiten, von ROCHLEDER und UNGER (**2**) angefangen, bis zu BAUR (**3**) in unseren Tagen. Gegner erstanden ihr in SANIO, HOLZNER, AÉ (**4**) und wohl in den meisten Pflanzenphysiologen der neueren Zeit. OECHSNER DE CONINCK (**5**) denkt an die Bildung von Oxalsäure in der Pflanze aus je zwei Molekülen Ameisensäure. In den Bereich der LIEBIGschen Hypothese gehört auch die Idee von BERTHELOT und ANDRÉ (**6**), wonach die Bildung der Oxalsäure in Rumex acetosa durch unvollständige Reduktion der Kohlensäure in den Blättern veranlaßt sei. Daneben entständen „komplementäre" wasserstoffreichere Produkte, welche Eiweißstoffe sein sollen. Wäre diese Ansicht richtig, so müßte man erwarten, daß bei gehemmter Kohlensäureassimilation oder bei gehemmtem Sauerstoffzutritt Ansammlung von Oxalsäure stattfinde, während gerade im Gegenteile um so mehr Oxalsäure gebildet wird, je kräftiger die Pflanze CO_2 zu Zucker verarbeitet. Die bestechend einfache Beziehung von Strukturformeln zueinander verliert ihre scheinbare Beweiskraft sofort, wenn man die experimentellen Ergebnisse, die sich an der lebenden Pflanze gewinnen lassen, kritisch heranzieht. STEINMANN (**7**) hat in seinen Untersuchungen über die Azidität des Zellsaftes von Rheum gezeigt, daß in der Säureverteilung, Ableitung und Bildung weitgehende Analogien mit den Kohlenhydraten bestehen. Daß man daraus nicht ohne weiteres den Schluß ziehen kann, daß die Oxalsäure ein Glied des Assimilationsstoffwechsels ist, lehrt schon die Überlegung, daß jedes dem Zucker noch nahestehende, reichlich gebildete intermediäre Atmungsprodukt mehr oder weniger ähnliche Verhältnisse darbieten dürfte.

PALLADIN (**8**) suchte zu beweisen, daß die organischen Säuren in wachsenden Pflanzenteilen als Nebenprodukt bei der Regeneration von Eiweiß aus Asparagin und Kohlenhydraten hervorgehen. Wenn auch nicht in Abrede gestellt werden kann, daß Oxalsäurebildung mit der Eiweißsynthese zusammenhängen kann, so liegt doch in dieser Ansicht keine richtige Würdigung des wahren Sachverhaltes. Ebenso ist die Hypothese von SCHIMPER (**9**), welche gleichfalls die Oxalsäure als Nebenprodukt bei der Eiweißbildung auffaßte, in der Verwertung der zugrundeliegenden Tatsachen einseitig gewesen, und hat sich nicht als fruchtbar erwiesen. Diese Reihe von Hypothesen geht übrigens auf HOLZNER (**10**) zurück, welcher die Oxalsäure „als Produkt der Proteinstoffe" auffaßte. Die Unterscheidung von „primärem", „sekundärem" und „tertiärem" Kalkoxalat, welche SCHIMPER vornahm, war kein glücklicher Griff und ist kaum mehr im Gebrauch.

---

1) H. v. MOHL, Vegetab. Zelle, p. 90. — **2**) ROCHLEDER, Chem. u. Physiol. d. Pfl. (1858), p. 108. UNGER, Anatom. u. Physiol. d. Pfl. (1855), p. 350. — **3**) E. BAUR, Die Naturwissenschaften, *1*, 474 (1913). — **4**) SANIO, Monatsber. Berlin. Akad. (1857); HOLZNER, Flora (1867), p. 497; H. A. AÉ, Ebenda (1869), p. 177. — **5**) W. OECHSNER DE CONINCK, Soc. Biol., *65*, 354 (1908). — **6**) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., *102*, 995 (1886). Ann. Chim. et Phys. (6), *10*, (1887). Ann. agronom., *8*, 1 (1891); *9*, 1 (1892). BERTHELOT u. LEPLAY, Compt. rend., *102*, 1254 (1886). M. BALLO, Ber. chem. Ges., *17* (1884). — **7**) A. B. STEINMANN, Ztsch. f. Bot., *9*, 1 (1917). — **8**) W. PALLADIN, Ber. bot. Ges., *5*, 325 (1887). — **9**) SCHIMPER, Bot. Ztg. (1888), p. 65. Flora (1890), p. 207. — **10**) HOLZNER, Flora (1867), p. 497.

Verwandten Vorstellungen begegnet man bei KOHL (1) und MONTEVERDE (2). Eine Kritik der SCHIMPER-KOHLschen Anschauungsweise lieferte HANSEN (3). Wir besitzen eine Reihe von Beobachtungen, welche zeigen, daß Belichtung bei Laubblättern entschieden einen fördernden Einfluß auf die Oxalsäurebildung ausübt (SCHIMPER). MONTEVERDE (4) sah, daß etiolierte Pflanzen sehr spärlich Kalkoxalatkrystalle enthalten. Bringt man die Pflanzen täglich 1½—2 Stunden an das Licht, so erreichen die Blätter fast normale Größe, doch fehlen in ihnen die Oxalatablagerungen. Bei Lichtpflanzen hat übrigens auch die Kalkmenge der Nährlösung Einfluß auf das Auftreten der Oxalatkrystalle (5). Eindeutige Ergebnisse stellen übrigens diese Erfahrungen nicht dar, zumal man Beobachtungen über Ablagerung von Kalkoxalat vielfach an Stelle der quantitativen Bestimmung der Gesamtoxalsäure in der Pflanze verwendet hat. Noch weniger kann man einfach aus der mikroskopischen Verteilung der Oxalatkryställchen schließen, daß die Eiweißkörper in der Pflanze aus Kohlenhydraten unter Abscheidung von Oxalsäure entstehen, wie es bei UNGER (6) gefunden wird.

1875 hat A. MAYER (7) darauf hingewiesen, daß niedrige Temperaturen eine Erhöhung des Oxalsäuregehaltes in den Pflanzen erzeugen.

Viel fruchtbarer scheinen neuere Bestrebungen zu sein, die bei den Pilzen aufgefundenen, auf die Oxalsäurebildung regulierend einwirkenden Faktoren auch bei den grünen Pflanzen zu studieren, so die Stickstoffnahrung, den Kalkgehalt der Nahrung und andere. In der Tat ist es BENECKE (8) gelungen, wenigstens für Zea Mays zu zeigen, daß bei Darreichung von Nitraten als Stickstoffnahrung Oxalsäure reichlich gebildet wird, während bei Ersetzung des Nitrates durch Ammoniumsalz die im übrigen gut gedeihenden Pflanzen höchstens ganz geringe Mengen von Oxalsäure enthalten. Dies ist allerdings ein vereinzelter Fall, doch zeigten auch Oplismenus imbecillus, Fagopyrum esculentum und Tradescantia fluminensis in Ammoniakkulturen deutliche Verringerung der Kalkoxalatproduktion gegenüber Nitratkulturen; geeignete Objekte werden wahrscheinlich bei weiterem Nachsuchen noch gefunden werden. Bei Algen gelang die analoge Beeinflussung aus bisher unbekannten Gründen nicht. AMAR (9) ist es geglückt, nachzuweisen, daß man bei verschiedenen Caryophyllaceen durch Anzucht der Samen in kalkfreien Nährlösungen völlig oxalatfreie Pflanzen erzielen kann. Dies ist leider bei anderen Pflanzen häufig nicht möglich, weil schwere pathologische Begleiterscheinungen des Kalkhungers störend eingreifen.

Nach den neueren tierphysiologischen Erfahrungen haben Eiweißkörper auf die Oxalsäureausscheidung im allgemeinen keinen großen Einfluß, wenn auch Harnsäure nach JASTROWITZ (10) unter die Oxalatquellen zu rechnen ist. Hingegen kommen Kohlenhydrate, Fette und auch Aminodicarbonsäuren als Oxalatbildner sehr in Betracht (11).

Wenn wir uns auch noch vorläufig mit der sehr allgemeinen Vorstellung, daß Oxalsäure aus Zerfalls- und Oxydationsvorgängen verschiedener Art

---

1) KOHL, Kalksalze u. Kieselsäure (1889); Bot. Zentr., *44*, 337 (1890). — 2) N. A. MONTEVERDE; Bot. Zentr., *43*, 333 (1890). — 3) A. HANSEN, Flora (1890), p. 150. Ferner BASSALIK, Verh. Schweiz. Nat. Ges. Vers. Zürich 1917, p. 225 (1919). — 4) MONTEVERDE, Justs Jahresber. (1888), I, 44. — 5) W. UNGER, Arch. Pharm., *252*, 190 (1914). — 6) W. UNGER, Dissert. Würzburg (1912). — 7) A. MAYER, Landw. Vers.stat., *18*, 426 (1875). B. J. VON DER PLOEG, Justs Jahresber. (1879), I, 287. — 8) W. BENECKE, Bot. Ztg. (1903), p. 79. — 9) M. AMAR, Compt. rend., *136*, 901 (1903); *137*, 1301 (1903). Ann. Sci. Nat., *19*, 195 (1904). Kalkoxalatablagerung bei Zufuhr lösl. Oxalate: PATSCHOVSKY, Biol. Zentr., *39*, 481 (1919). — 10) H. JASTROWITZ, Biochem. Ztsch., *28*, 34 (1910). — 11) L. WEGRZYNOWSKI, Ztsch. physiol. Chem., *83*, 112 (1913).

entstehe, bescheiden müssen, so wie es schon A. MAYER formulierte, und wenn wir den Zuckerarten wegen ihres reichlichen Vorkommens in den Laubblättern und der konstruierbaren chemischen Möglichkeiten nur eine gewisse hervorragende Stellung als Muttersubstanzen der Oxalsäure zuteilen dürfen, so scheinen dennoch die betretenen experimentellen Bahnen immerhin die aussichtsvollsten von allen zu sein.

Was speziell die Ablagerung von oxalsaurem Kalk in den Organen der höheren Pflanzen anbelangt, so müssen noch einige physiologisch wichtige Einzelheiten berührt werden. Es scheint mir kaum zweifelhaft zu sein, daß wir die Oxalatablagerungen allenthalben als Excrete aufzufassen haben, wobei aber nicht ausgeschlossen ist, daß der Organismus aus diesen Inhaltskörpern noch ökologischen Nutzen in verschiedenen Richtungen ziehen kann. Die Bindung der Oxalsäure an Kalk kann naheliegenderweise als passende Art, die toxische Säure in den Zellen auf einem Konzentrationsminimum zu erhalten, gedeutet werden. Diese Beziehungen zwischen Kalk und Säure im Stoffwechsel hat bereits C. SPRENGEL (1) 1839 gewürdigt. Inwieweit auch andere Basen, besonders Ammoniak, bei höheren Pflanzen zur Neutralisation der Oxalsäure dienen können, ist noch unbekannt. Da man aber von Pilzen einschlägige Vorkommnisse kennt, so wäre diese Möglichkeit einer experimentellen Prüfung wert. HOLZNER, dem später SACHS folgte, suchte eine biochemische Bedeutung der Oxalsäure darin, daß sie aus aufgenommenem Calciumphosphat und -sulfat die Säuren für die Pflanze disponibel mache, während sie selbst sich mit dem Kalk als unlöslicher Niederschlag ablagere. Diese Betrachtungsweise ist schon mit dem massenhaften Vorkommen der Oxalatablagerungen nicht in Einklang zu bringen. Eine verwandte Ansicht hat SCHIMPER hinsichtlich der Assimilation des Calciumnitrates in den Blättern zu entwickeln gesucht. STAHL (2) hat die umgekehrte Rolle der Oxalsäure, überschüssigen Kalk zu binden, näher erwogen, und überhaupt eingehend die ökologische Bedeutung des Oxalatexcretes dargestellt.

Selbstverständlich ist es trotz der biochemischen Bedeutung der Calciumoxalatkrystalle als Excret nicht ausgeschlossen, daß unter Umständen eine Lösung der Krystalle in der lebenden Zelle eintreten kann. Solche Lösungsvorgänge sind in der Tat häufig genug beobachtet worden: so durch FRANK (3) in den Schleimzellen von Orchideenknollen, von SORAUER und DE VRIES (4) in reifenden Kartoffelknollen, von AÉ häufig beim Keimen von Samen und Austreiben von Knospen, von TSCHIRCH (5) bei den Drusen in Aleuronkörnern und bei Begoniablattstecklingen, von mir (6) an den Drusen in den Keimblättern von Convolvulaceen und in anderen Fällen. Doch verschwinden, wie DOBY (7) für Beta angibt, die Alkalioxalate viel reichlicher bei der Keimung als das Calciumoxalat. Da diese Lösungsvorgänge niemals quantitativ analytisch kontrolliert wurden und auch nach den mikroskopischen Befunden keine hervorragenden Vorgänge darstellen, so muß man wenigstens gegenwärtig die Folgerungen, die man hier und da aus der Oxalatlösung ziehen zu dürfen glaubte, als viel zu weitgehend bezeichnen.

---

1) C. SPRENGEL, Lehre vom Dünger (1839), p. 62. — 2) E. STAHL, Flora, *113*, 1 (1919). — 3) FRANK, Jahrb. wiss. Bot., *5*, 181 (1866). — 4) SORAUER, Ann. d. Landw., *52*, 156 (1868). DE VRIES, Landw. Jahrb., *7*, 590 (1878); *10*, 53 (1881). — 5) A. TSCHIRCH, Justs Jahresber. (1887), I, 189; II, 330. — 6) CZAPEK, Sitz.ber. Wien. Ak. 1894. Vgl. auch W. GREVEL, Bot. Zentr., *69*, 257 (1897) f. Diapensiaceen. Das von BELZUNG, Journ. de Bot., *8*, 213 (1894) für die reifen Samen von Lupinus albus angegebene „gelöste Calciumoxalat" ist ebenso zweifelhaft wie die daran geknüpften Schlußfolgerungen. Vgl. auch WARLICH, Bot. Zentr., *53*, 113 (1893). — 7) G. DOBY, Landw. Vers.stat., *70*, 155 (1909).

Gr. Kraus (1) meinte auf Grund seiner quantitativen Ermittelungen das Kalkoxalat der Baumrinden als Reservestoff hinstellen zu sollen. Nach seinen Bestimmungen findet bei Ribes sanguineum, Rosa canina und Pirus Malus vom Winter zum Frühling eine Abnahme von Kalkoxalat statt, ebenso während des Austreibens von Zweigen. Auch das austreibende Rhizom von Rumex obtusifolius weist nach Kraus eine Verminderung seines Oxalatgehaltes auf. Ferner gab T. Müller (2) an, daß unter der Ringelwunde von Zweigen mehr Oxalat gefunden wird als oberhalb derselben, Befunde, welche Kraus durch quantitative Bestimmungen bestätigte. Abgesehen davon, daß die in Rede stehenden Verminderungen des Oxalatgehaltes in austreibenden Zweigen einfach als sekundäre Begleiterscheinungen lebhaften Stoffumsatzes aufgefaßt werden müssen, und die Ansicht, daß das Oxalat ein Reservestoff sei, doch noch eine andere Basis verlangen würde, stehen den Befunden von Kraus eine Reihe von Tatsachen gegenüber, welche Wehmer (3) an Zweigen, Knospen und Blättern ermittelt hat. Bei Nachprüfung der Angaben von Aé konnte Wehmer keinen Verbrauch der in den Blättern während des Wachstums abgelagerten Drusen finden, ebensowenig konnte eine Lösung der im Herbste in den Knospen entstandenen Oxalatdrusen im Frühling konstatiert werden. In den jungen Blättern entsteht das Kalkoxalat erst nach völligem Austreten der Blätter aus dem Knospenzustande, wie dies Wehmer namentlich für Symphoricarpus näher schilderte. Auch hat derselbe Forscher dargelegt, wie der namhafte Umsatz von Kohlenhydraten und die Kalkzufuhr in den einzelnen Lebensperioden auf die Oxalatablagerungen Einfluß nimmt, wie man ferner den Einfluß von Licht und Wärme auf den Prozeß näher analysieren kann. In diesen zitierten Arbeiten sind zahlreiche Tatsachen geboten, welche die von Schimper geäußerten Ansichten über „Wanderung von Oxalat" usw. recht unwahrscheinlich machen.

Bei jungen, noch nicht genügend kalkreichen Geweben scheint die Oxydation der Oxalsäure als Mittel zur Eliminierung derselben sehr mitzuspielen. Zaleski und Reinhard (4) fanden zuerst, daß in Weizenkeimen ein enzymatischer Stoff enthalten ist, welcher Oxalsäure energisch angreift. Besonders Staehelin (5) hat zuletzt gezeigt, daß die Oxalsäure in grünen Pflanzen regelmäßig einem enzymatischen Abbau durch ein Carboxylaseartiges Enzym unterliegt. Aus Helianthusblättern konnte ein wirksamer Preßsaft und eine wirksame Alkoholfällung gewonnen werden. Der Abbau bis zu CO_2 scheint nur teilweise zu erfolgen. Daß auch anorganische Katalysatoren, wie Uranylnitrat, unter Mitwirkung des Lichtes die Oxalsäureoxydation beschleunigen, ist bekannt (6). Dort, wo wie in älteren Geweben die Oxydationsprozesse nicht mehr lebhaft genug sind, mag die Fällung der Säure durch Kalk die Hauptrolle spielen.

Über die Bildung der Kalkoxalatkryställchen in der Zelle besitzen wir Beobachtungen von Wakker (7), welche lehren, daß die Entstehung der

---

1) Gr. Kraus, Bot. Zentr., *49*, 181 (1892). Flora (1897), p. 58. Biol. Zentr., *11*, 282 (1892). — 2) Tr. Müller, Dissert. Halle (1888). — 3) C. Wehmer, Bot. Ztg. (1889), p. 141; (1891), p. 149. Ber. bot. Ges., *7*, 216 (1889); *9*, 218 (1891). Landw. Vers.stat., *40*, 109, 439 (1892). Bot. Zentr., *38*, 648 (1889). — 4) W. Zaleski u. A. Reinhard, Biochem. Ztsch., *33*, 449 (1911). — 5) M. Staehelin, Biochem. Ztsch., *96*, p. 1 (1919). — 6) M. Boll, Compt. rend., *156*, 1891 (1913). Zur Photolyse der Oxalsäure: D. Berthelot, Compt. rend., *158*, 1791 (1914). — 7) Wakker, Bot. Zentr., *33*, 360 (1888). Jahrb. wiss. Bot., *19*, 423 (1888). Vgl. auch J. F. Pool, Chem. Zentr. (1898), I, 520.

Krystalle ausschließlich in Vacuolen des Cytoplasmas erfolgen dürfte. POLITIS (1) scheint wesentlich zu derselben Auffassung gekommen zu sein.

Schließlich sei noch der Anschauungen gedacht, welche eine ökologische Bedeutung der Kalkoxalatablagerungen als Schutzstoffe betonen. Hierfür wurde einmal die periphere Anhäufung des oxalsauren Kalkes geltend gemacht (GIESSLER, STAHL). STAHL (2) hat sodann speziell hinsichtlich der Rhaphiden die Meinung geäußert, daß dieselben durch mechanische Wirkungen auf die Zunge von Tieren gleichsam Gifteffekte hervorrufen. Diese Auffassung ist von LEWIN (3) und von SCHNEIDER als nicht hinreichend begründet hingestellt worden, während BROWN und ANDERSON (4) neue Belege bringen.

§ 12.

Die übrigen Pflanzensäuren.

Die Äpfelsäure wurde zuerst durch SCHEELE (5) in den Früchten von Berberis, Sambucus und Prunus domestica aufgefunden, aber noch nicht von der bei Oxydation von arabischem Gummi oder Milchzucker entstehenden Schleimsäure unterschieden. Sie wurde sodann auch von HIELM (6) in Kirschen nachgewiesen, von ADET (7) neben Citronensäure im Ananasfruchtsafte entdeckt. Im Safte von Sempervivum tectorum sowie anderer Crassulaceen wurde die Gegenwart von Calciummalat durch VAUQUELIN (8) zuerst konstatiert. Sehr weit verbreitet bei Phanerogamen wies endlich BRACONNOT (9) die Äpfelsäure nach. In der Tat ist die Äpfelsäure ein nicht weniger häufig als Oxalsäure gebildetes Stoffwechselprodukt, welches jedoch noch nicht so leicht festzustellen ist. Im Laufe der Zeit ist eine ganze Anzahl von angeblich speziellen Pflanzensäuren als mit Äpfelsäure identisch erkannt worden.

Auch bei Pilzen ist Äpfelsäure anscheinend sehr häufig. Schon BOUILLON-LAGRANGE (10) gab 1804 von Polyporus officinalis und igniarius Äpfelsäure an, und die durch BRACONNOT in einer Reihe von Hutpilzen gefundene „Pilzsäure" war nichts anderes als Äpfelsäure. Von anderweitigen Angaben erwähne ich das Vorkommen von Äpfelsäure in Tuber cibarium (RIEGEL, LEFORT) (11), in Polyporus dryadeus und pseudoigniarius (DESSAIGNES und BRACONNOT) (12), officinalis (BLEY, SCHMIEDER) (13), Lenzites betulina (RIEGEL) (14), Psalliota campestris (LEFORT) (15), Cantharellus cibarius (FRITSCH) (16), Amanita muscaria (ZELLNER) (17). In Schimmelpilzen wird sich die Säure vielleicht noch auffinden lassen.

Obwohl von Vorkommen der Äpfelsäure in Algen noch nichts berichtet wurde, so dürfte sie auch hier nicht fehlen.

---

1) J. POLITIS, Acc. Linc. Roma (5), *20*, II, 528 (1911). — 2) E. STAHL, Jenaische Ztsch. Naturwiss. (1888), p. 557. Zum feineren Bau von Rhaphidenzellen: H. MOLISCH, Sitz.ber. Wien. Ak., Math.nat. Kl., Abt. I, *126*, 231 (1917). — 3) L. LEWIN, Ber. bot. Ges., *18*, 53 (1900). A. SCHNEIDER, Bot. Gaz., *32*, 142 (1901). — 4) E. D. BROWN u. D. ANDERSON, Journ. of. Pharm., *12*, 37 (1919). — 5) C. W. SCHEELE, Crells Ann. (1785), II, 291. — 6) HIELM, Ann. de Chim., *3*, 29 (1789). — 7) A. ADET, Ebenda, *25*, 32 (1798). — 8) VAUQUELIN, Ebenda, *34*, 127 (1800). — 9) H. BRACONNOT, Ebenda, *65*, 277 (1808); *70*, 255 (1809). — 10) BOUILLON-LAGRANGE, Ebenda, *51*, 75 (1804). — 11) RIEGEL, Jahrb. prakt. Pharm., *7*, 222; LEFORT, Journ. Pharm. et Chim., *31*, 440. — 12) DESSAIGNES u. BRACONNOT, Compt. rend., *37*, 372, 782; Ann. Chim. et Pharm., *89*, 120. — 13) BLEY, SCHMIEDER, Arch. Pharm. (1886), p. 156. — 14) RIEGEL, Journ. prakt. Chem., *12*, 168. — 15) LEFORT, Journ. Pharm. et Chim. (3), *29*, 190. — 16) FRITSCH, Arch. Pharm. (1889), p. 193. — 17) J. ZELLNER, Monatsh. Chem., *27*, H. 4 (1906). Weitere Daten bei E. HERRMANN, Chem.-Ztg., *37*, 206 (1913).

Von Farnen ist Angiopteris evecta durch BELZUNG und POIRAULT (1) als Calciummalat führend genannt worden. Beim Einlegen der Pflanzenteile in Alkohol krystallisiert die Substanz schnell in Sphäriten aus. Auch Equisetum führt Äpfelsäure (REGNAULT) (2).

Aus den zahlreichen Befunden von Äpfelsäure bei Phanerogamen kann hier nur eine Auswahl hervorgehoben werden: die Früchte von Prunus Cerasus (ROCHLEDER) (3), die Beeren von Vitis (ORDONNEAU) (4), unreife Pflaumen (MERCADANTE) (5), die Früchte von Hippophae rhamnoides (ERDMANN) (6), im Fruchtbrei der Adansonia digitata (SLOCUM) (7), die Früchte von Hedera (VOGEL) (8), angeblich in Erdbeeren (PARIS) (9), und Vaccinium Myrtillus und Oxycoccos (FEDER) (10). Nach KUNZ und ADAM (11) ist in Kirschen und Pflaumen aber überhaupt nur Äpfelsäure enthalten. Wenig Äpfelsäure und überwiegend Citronensäure findet man in Heidelbeeren, Stachelbeeren, Aprikosen. Keine Äpfelsäure wurde in Erdbeeren, Hollunderbeeren, Preißelbeeren und Johannisbeeren gefunden. Weinsäure fehlt in allen diesen Früchten. Bezüglich Vaccinium und Fragaria widersprechen sich also die Angaben. Äpfelsäure ist reichlich ferner in den Früchten von Sorbus aucuparia zugegen (VOGEL, HOUTON-LABILLARDIERE, LIEBIG) (12). Auch der Fruchtsaft von Solanum Lycopersicum enthält Äpfelsäure (BOTH) (13), nach BLAKE (14) auch die Früchte von Viburnum dentatum.

Viel Äpfelsäure als Kalksalz enthalten die Blätter von Nicotiana Tabacum (VAUQUELIN, COUPIL) (15). Im Zigarrentabak finden sich Konkremente, die Citronen- und Äpfelsäure, Ca, K, wenig Mg enthalten, und im grünen Blatt fehlen (16). Aus Stengeln und Blättern von Rheum-Arten erhält man 3,5% saures Kaliummalat (17). Auch im Kraute von Chelidonium kommt nach HAITINGER (18) Äpfelsäure vor, vor allem aber bei den Crassulaceen. ANDRÉ (19) bestimmte bei Mesembryanthemum crystallinum und Sedum azureum während des Entwicklungsganges fortlaufend den Gehalt an Oxalsäure und Äpfelsäure mit nachstehendem Ergebnis, wobei die Zahlen Prozente an Säure in der Trockensubstanz bedeuten:

		lösl. Oxalat	unlösl. Oxalat	Äpfelsäure
Mesembryanthemum:	26. Mai . . .	10,53	11,92	3,67
	13. Juni . .	6,16	9,68	4,40
	1. Juli . .	5,29	5,50	10,81
	22. Juli . .	4,86	4,79	—,—
	17. August .	1,90	2,56	13,83

1) BELZUNG u. POIRAULT, Journ. de Bot. (1892), p. 286). — 2) V. REGNAULT, Ann. Chim. et Phys. (2), *62*, 208 (1836). — 3) F. ROCHLEDER, Ber. chem. Ges., *3*, 238 (1870). — 4) CH. ORDONNEAU, Bull. Soc. Chim. (3), *6*, 261. — 5) M. MERCADANTE, Ber. chem. Ges., *8*, 822 (1875). — 6) H. ERDMANN, Ebenda, *32*, 3351 (1899). — 7) F. L. SLOCUM, Justs Jahresber. (1880), I, 466. — 8) VOGEL, Schweigg. Journ., *20*, 412 (1817). — 9) G. PARIS, Chem. Zentr. (1902), I, 1114. — 10) E. FEDER, Pharm. Zentr.Halle, *53*, 1321 (1912). — 11) R. KUNZ u. F. ADAM, Chem. Zentr. (1906), I, 1849. — 12) A. VOGEL, Gilb. Ann., *61*, 230 (1819). HOUTON-LABILLARDIÈRE, Ann. Chim. et Phys. (2), *8*, 214 (1818). LIEBIG, Pogg. Ann., *28*, 195 (1833). — 13) E. BOTH, Justs Jahresber. (1890), II, 429. — 14) CH. R. BLAKE, Chem. News, *100*, 210 (1909). Weitere Angaben: W. D. BIGELOW u. P. B. DUNBAR, Journ. Ind. and Eng. Chem., *9*, 762 (1917). — 15) VAUQUELIN, Ann. de Chim., *71*, 139 (1809). E. GOUPIL, Ann. Chim. et Phys. (3), *17*, 503 (1846). — 16) CH. S. RIDGEWAY, Journ. Agr. Research, *7*, 269 (1916). — 17) CASTORO, Landw. Vers.stat., *55*, 423 (1902). — 18) L. HAITINGER, Monatsheft. Chem., *2*, 485 (1881). — 19) G. ANDRÉ, Compt. rend., *140*, 1708 (1905). Succulenten: BRANHOFER u. ZELLNER, Ztschr. physiol. Chem., *109*, 12 (1920).

		lösl. Oxalat	unlösl. Oxalat	Äpfelsäure
Sedum azureum:	25. Mai . .	0,15	1,67	7,62
	17. Juni . .	0,23	0,25	8,73
	21. Juni . .	0,45	1,62	8,42
	8. Juli . .	Spur	0,74	10,13
	29. Juli . .	„	0,35	7,72

In Agavenblättern 8% der Trockensubstanz an Äpfelsäure (**1**).

Auch in Euphorbia peplus wurde Äpfelsäure gefunden (**2**).

Interesse bietet das reichliche Vorkommen von Calciummalat im Blutungssafte der Birke (LENZ) (**3**), sowie im Safte des amerikanischen Zuckerahorns. Hier läßt sich die Äpfelsäure vorteilhaft aus dem sich aus dem Saft niederschlagenden „sugar sand“ gewinnen, der zu 65—80% aus Calciummalat besteht (**4**).

Der Saft der Zuckerrübe enthält nach LIPPMANN (**5**) gleichfalls Äpfelsäure. NAYLOR und CHAPLIN (**6**) fanden Äpfelsäure in der Wurzel von Evonymus europaea. Ältere Analysen von MACAIRE-PRINSEP und von GROTTHUSS (**7**) geben schließlich äpfelsauren Kalk auch für den Pollen von Cedrus libani und von Tulipa Gessneriana an.

Äpfelsäure scheint ferner als Paarling in gemischten Kalksalzen vorzukommen. Wenigstens sagt BELZUNG (**8**), daß die Sphärite in den Geweben von Euphorbia coerulescens, resinifera und Caput Medusae in ihrem Verhalten mit künstlich erzeugtem äpfel-phosphorsaurem Kalk übereinstimmen.

Der mikrochemische Nachweis der Äpfelsäure befindet sich derzeit in einem sehr unbefriedigenden Zustande. Eindeutig scheint die Anwendung der Mikrosublimation zu sein, wobei man ein Sublimat von Maleinsäurekrystallen erhält (TUNMANN) (**9**).

Die Äpfelsäure oder Mono-oxybernsteinsäure ist wie die Traubensäure eine racemische Substanz und enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom: $\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} > \overset{*}{C} < \begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ COOH \end{matrix}$ Die in den Pflanzen meist vorgefundene Modifikation ist l-Äpfelsäure. Dies ist insofern bemerkenswert, weil auch vom Asparagin die Links-Modifikation vorherrschend in der Pflanze gefunden wird. i-Äpfelsäure wurde 1852 durch PASTEUR aus i-Asparaginsäure künstlich gewonnen. Die d-Äpfelsäure konnte BREMER (**10**) durch Reduktion der d-Weinsäure mit JH darstellen.

Spezielles Interesse verdient die in Crassulaceen reichlich vorkommende Äpfelsäure, welche aus Bryophyllum von SCHMIDT (**11**) genauer studiert worden ist. Nach diesem Autor sind die Kalksalze der Äpfelsäure aus belichtetem und verdunkeltem Bryophyllum nicht identisch. Schon MAYER (**12**) hielt die Crassulaceenäpfelsäure für verschieden von der Säure aus Vogelbeeren, wogegen AUBERT (**13**) meinte, daß beiderlei Säuren miteinander

---

1) J. ZELLNER, Ztsch. physiol. Chem., *104*, p. 2 (1918). — **2**) S. ARTAULT DE VEVEY, Bull. Sci. Pharm., *15*, 444 (1908). — **3**) W. LENZ, Ber. pharm. Ges., *19*, 332 (1909). — **4**) W. H. WARREN, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1205 (1911); J. F. SNELL u. A. G. LOCHHEAD, Journ. Ind. and Eng. Chem., *6*, 301 (1914). — **5**) v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., *24*, 3299 (1891). — **6**) W. NAYLOR u. CHAPLIN, Pharm. Journ. (1889), p. 273. — **7**) MACAIRE-PRINSEP, Berzelius' Jahresber., *11*, 246 (1832). TH. v. GROTTHUSS, Schweigg. Journ., *11*, 281 (1814). — **8**) E. BELZUNG, Journ. de Bot., *7*, 221 (1893). — **9**) O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie. Berlin 1913, p. 146. — **10**) G. J. BREMER, Ber. chem. Ges., *8*, 861 (1875). Über die isomeren Äpfelsäuren: ANSCHÜTZ, Ebenda, *18*, 1949 (1885). VAN 'THOFF, Ebenda, 2170 u. 2713. — **11**) E. SCHMIDT, Arch. Pharm. (3), *24*, 535. — **12**) AD. MAYER, Landw. Vers.stat., *21*, 298 (1878). — **13**) AUBERT, Rev. gén. Bot., *2*, 369 (1890).

übereinstimmten. ABERSON (1) konnte jedoch bestätigen, daß sich beide Säuren nicht gleich verhalten. Gewöhnliche Äpfelsäure krystallisiert leicht, gibt leicht ein saures Kalksalz, und die meisten ihrer Salze sind rechtsdrehend.

Es ist kein lactonartiges Anhydrid dieser Säure bekannt; trockene Destillation ergibt Fumar- und Maleinsäure. Hingegen krystallisiert die Crassulaceenäpfelsäure nicht und gibt auch kein saures Kalksalz. Ihre Salze sind linksdrehend, und sie bildet ein Lacton analog der Milchsäure. Bei der trockenen Destillation liefert sie nur wenig Fumar- und Maleinsäure, sondern hauptsächlich ihr Anhydrid. Das normale Kalksalz der l-Äpfelsäure scheidet sich beim Kochen krystallinisch ab und löst sich beim Auskühlen nicht wieder auf, während das normale Kalksalz der Crassulaceensäure beim Kochen amorph ausfällt und sich beim Erkalten wieder leicht löst. Die Crassulaceensäure liefert bei der Reduktion mit JH Bernsteinsäure, besitzt demnach eine normale Kohlenstoffkette. Doch soll sie nach ABERSON von allen drei übrigen bekannten Äpfelsäuren verschieden und als Stereo-Isomeres derselben aufzufassen sein. Dies bedarf noch weiterer Aufklärungen.

Man gewinnt die Crassulaceensäure am besten aus Echeveria secunda glauca oder aus Sedum purpurascens. Nach GR. KRAUS (2) können die Crassulaceenblätter bis zu 25—50% ihres Trockengewichtes an äpfelsaurem Kalk enthalten.

Es wurde an anderer Stelle (Bd. I, p. 525) ausgeführt, daß die Crassulaceen nachts oder bei Verdunklung ihren Äpfelsäuregehalt vermehren, und auch dargelegt, welche Bedeutung dieser Prozeß für die Kohlensäureassimilation dieser Pflanzen besitzt. MAYER (3) hat gezeigt, daß die nächtlich gespeicherte Säure auch im CO_2-freien Raume unter Bildung von Zucker und Stärke bei Belichtung verschwindet. Getötete Blätter zeigen diese energische Säureverminderung nicht. MAYER (4) hat auch die Reduktion der Crassulaceensäure selbst durch Licht geprüft.

DE VRIES (5) fand die in der Nacht sich anhäufende Säurequantität für je 10 g Blattsubstanz bei Echeveria metallica bis 55 mg, bei Rochea falcata bis 44 mg. 1 g Blattsubstanz kann in einer Nacht 2—5 mg Äpfelsäure bilden und sie tagsüber wieder verlieren. Zur nächtlichen Ansäuerung ist vorherige Belichtung durchaus nötig. Anhaltend verdunkelte Pflanzen zeigen stetige Abnahme der Säure. Doch reicht schon schwaches Licht in der Minimaldauer von 3 Stunden aus, um in der folgenden Nacht nachweisbare Säurebildung hervorzurufen. Höhere Temperatur fördert die Säurezunahme der Pflanzen im Dunkeln stark, ebenso auch die Säureabnahme im Sonnenlicht, wozu der beschleunigende Einfluß des letzteren kommt (6). Hierüber sind auch die eingehenden Untersuchungen von KRAUS zu vergleichen, welche ausführlich die biologischen Gesichtspunkte bezüglich der Bedeutung dieser Stoffwechselprozesse für die xerophytischen succulenten Gewächse entwickeln. Zweifellos muß die im Zellsafte vorhandene Mischung von normalen und sauren Malaten als ein „Puffergemisch" in physikochemischem Sinne betrachtet werden. Die Wasserstoffionenkonzentration im Saft schwankt nach den Untersuchungen von HEMPEL (7) zwischen 3,9 und 5,7.

---

1) J. H. ABERSON, Ber. chem. Ges., *31*, 1432 (1898). — 2) G. KRAUS, Abh. Naturf. Ges. Halle, *16*, 393 (1886). K. BRANHOFER u. J. ZELLNER, Ztsch. physiol. Chem. *109*, 12 (1920). — 3) A. MAYER, Landw. Vers.stat., *30*, 217 (1884). — 4) MAYER, Ebenda, *51*, 336 (1900). — 5) H. DE VRIES, Bot. Ztg. (1884), p. 337. Akad. Amsterd. (1884). Justs Jahresber. (1884), I, 65. — 6) Zur Frage einer Photolyse der Äpfelsäure: H. A. SPOEHR, Biochem. Ztsch., *57*, 95 (1913). — 7) JENNY HEMPEL, Compt. rend. Labor. Carlsberg, *13*, 1 (1917).

Über einschlägige Fragen sind ferner die Arbeiten von AUBERT (1) zu vergleichen, wo u. a. Näheres über die Bestimmungsmethoden zu ersehen ist. Nach LIETZENMAYER (2) ist wahrscheinlich auch die Äpfelsäure aus den Blättern von Chelidonium majus wahrscheinlich nicht identisch mit l-Äpfelsäure.

BLOOR (3) meint auf Grund von Versuchen mit Gewebebrei aus Trieben von Acer saccharinum sichergestellt zu haben, daß zugesetzte Äpfelsäure verschwindet und reduzierende Substanzen sich anhäufen; Knospenbrei hat den entgegengesetzten Effekt, indem er die reduzierende Kraft vermindert und die Azidität vermehrt. Jedoch wird noch der Nachweis vermißt, daß Aziditätsverminderung und die Zunahme an reduzierender Substanz miteinander direkt zusammenhängen, weshalb ich die Möglichkeit nicht ausschließen kann, daß zwar eine Verminderung der Äpfelsäure stattgefunden hat, gleichzeitig aber Zuckerbildung aus anderweitigem Material sich vollzog.

Zur Äpfelsäurebestimmung benutzt man ihre optische Aktivität, wobei die von WALDEN (4) festgestellte enorme Vermehrung des Drehungsvermögens durch Zusatz von Uranylnitrat eine passende praktische Anwendung findet (5). Man hat sodann die Überführung in Fumarsäure analytisch benutzt (6), das Verhalten der Barytsalze (7), die Reduktion von Palladiumchlorid (8).

Im Stoffwechsel steht die Äpfelsäure wie die Weinsäure wohl in engster genetischer Beziehung zur Bernsteinsäure und zur Asparaginsäure. Dies gilt auch für den tierischen Stoffwechsel (9).

Die Weinsäure wurde wohl von allen Pflanzensäuren am frühesten bekannt, doch stellte sie erst SCHEELE 1769 rein aus Weinstein dar. Sie gehört wie die Äpfelsäure zu den weitverbreiteten Pflanzensäuren, und ist in einer außerordentlich großen Zahl von Phanerogamen nachgewiesen, worüber in dem ausführlichen Literaturverzeichnis bei HUSEMANN und HILGER (10) nachzusehen ist. Doch ist Weinsäure entgegen der früheren Meinung in den meisten Obstsäften, wo Äpfelsäure und Citronensäure die Hauptrolle spielen, nicht zugegen.

Weinsäure fehlt auch den Pilzen nicht. FRITSCH wies sie in Cantharellus cibarius nach. SALKOWSKI fand Weinsäure in einigen Flechten: Zeorina sordida und Usnea barbata. Von Farnpflanzen sei Lycopodium complanatum als Weinsäure führend genannt.

Weinsäure enthält die Pulpa einiger Leguminosenfrüchte: Dialium nitidum nach HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN (11); Tamarindus indica neben Äpfel- und Citronensäure (K. MÜLLER) (12). Auch die Sennablätter enthalten Calciumtartrat (13). Euphorbia peplus enthält Malate und Tartrate (14). Zu dem Vorkommen in den Beeren von Vitis sind die Angaben

---

1) E. AUBERT, Rev. gén. Bot., *2*, 369 (1890). Bull. Soc. Bot., *37*, 135 (1890). A. GIRARD u. LINDET, Bull. Soc. Chim. (3), *19*, 585 (1898). — 2) O. LIETZENMAYER, Dissert. Erlangen 1878. — 3) W. R. BLOOR, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 534 (1912). — 4) P. WALDEN, Ber. chem. Ges., *30*, 2889 (1898). — 5) P. A. YODER, Journ. Ind. and Eng. Chem., *3*, 563 (1911). DUNBAR u. BACON, Ebenda, p. 826; DUNBAR, U. S. Dept. Agr. Washington Circ. 105 (1912). PRATT, Ebenda, Circ. 87 (1912). — 6) R. KUNZ, Ztsch. Österr. Apoth.Ver., *43*, 749 (1905). — 7) W. MESTREZAT, Compt. rend., *143*, 185 (1906). — 8) A. HILGER, Ztsch. Unt. Nahr.Gen.mittel, *4*, 49 (1901). Chem. Zentr. (1900), II, 597. — 9) F. BATTELLI u. STERN, Biochem. Ztsch., *30*, 172 (1910). — 10) HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., p. 202. — 11) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Journ. Pharm. Chim., *19*, 11 (1889). — 12) K. MÜLLER, Arch. Pharm., *221*, 42 (1883). — 13) WALLIS, Pharm. Journ., *89*, 609 (1913). — 14) ARTAULT DE VEVEY, Bull. Sci. Pharm., *15*, 444 (1908).

von ORDONNEAU (**1**) zu vergleichen. In den Blättern von Vitis fand PETIT (**2**) 13—16 g Weinsäure auf 1000 g Material. Im Rübensafte wies LIPPMANN Weinsäure nach. Nach NAYLOR und CHAPLIN findet sie sich auch in der Wurzel von Evonymus europaea.

Zum Nachweis der Weinsäure neben Oxalsäure sei auf Angaben von FRESENIUS und von PALLADINI (**3**) verwiesen. Fällt man mit CaCl in neutraler Lösung, so wird mit Oxalat stets auch Tartrat mitgefällt, ebenso wenn man vorher mit Essigsäure angesäuert hat. Als Fällungsmittel wurde besonders Calciumformiat (**4**) empfohlen. Das Aussehen des krystallinisch gefällten Calciumtartrates ist sehr charakteristisch (**5**). Silbernitrat fällt Oxalsäure unvollständig und Weinsäure fällt stets mit aus. Will man beide Säuren nebeneinander nachweisen, so versetze man die höchstens 1%ige Lösung der Substanz mit $AgNO_3$; entsteht sofort ein Niederschlag, so ist Oxalsäure zugegen. Im Filtrate sucht man die Weinsäure, eventuell auch im Niederschlage nach vorherigem Zerlegen desselben mit SH_2, mit dem Reagens von MOHLER (**6**). Beim Erwärmen von Weinsäure oder eines ihrer Salze mit 1 ccm einer 1%igen Lösung von Resorcin in konzentrierter H_2SO_4 auf 125° entsteht eine violettrote Färbung. Ferner geben Weinsäure und ihre Alkalisalze mit Ferrosulfat, etwas H_2O_2 und überschüssigem Alkali eine Violettfärbung (FENTON) (**7**). Eine blauviolette Reaktion entsteht beim Zufügen von Luteokobaltchlorid und NaOH zu Weinsäurelösungen (BRAUN) (**8**). Wenn man Weinsäurelösung unter Zufügen von Mennige kocht und dann das gleiche Volum 20%iger Rhodankalilösung zufügt, so entsteht nach einiger Zeit ein Niederschlag von Bleisulfid (GANASSINI) (**9**). Diese Reaktion wird zwar auch von Oxal- und Citronensäure, nicht aber von Bernsteinsäure, Ameisen- und Essigsäure gegeben (**10**). Die erwähnte Reaktion von MOHLER hängt zusammen mit der Bildung von aldehydartigen Verbindungen, wie Formaldehyd oder Glyoxylsäure (DENIGÈS) (**11**). Mit kaltgesättigter Lösung von Kaliumbichromat gibt Weinsäure eine schwarzbraune Färbung, was Citronensäure nicht tut (**12**).

Zum mikrochemischen Nachweise der Weinsäure zieht man in erster Linie die Fällung als saures Kaliumsalz oder als Kalksalz heran. Doch dürfte die Diagnose kleiner Weinsäuremengen auf Schwierigkeiten stoßen (**13**).

Das bekannte Löslichkeitsverhalten des sauren Kaliumtartrates kann man auch zur annähernden quantitativen Bestimmung der Säure benutzen, indem man die konzentrierte Lösung mit K_2CO_3 schwach übersättigt, mit konzentrierter Citronensäure versetzt und den Weinstein durch längeres Stehen ausfällt (SCHNITZER) (**14**). Das Bitartrat ist in konzentrierter Essigsäure unlöslich (**15**). Permanganat in saurer Lösung oxydiert Äpfelsäure und Weinsäure unter Bildung von CO_2 und Ameisensäure (**16**).

---

1) ORDONNEAU, Bull. Soc. Chim. (3), *6*, 261. — **2**) A. PETIT, Ber. chem. Ges., *6*, 1313 (1873). — **3**) W. FRESENIUS, Ztsch. analyt. Chem., *38*, 33 (1899). M. PALLADINI, Gazz. chim. ital., *30*, 446 (1900). — **4**) A. OETKER, Chem.-Ztg., *31*, 74 (1907). — **5**) A. L. SULLIVAN u. CRAMPTON, Amer. Chem. Journ., *36*, 419 (1906). — **6**) E. MOHLER, Chem. Zentr. (1891), I, 812. FRAUDE, Ber. chem. Ges. *14*, 2558. — **7**) FENTON, Ztsch. analyt. Chem., *21*, 123. — **8**) BRAUN, Ebenda, *7*, 349. — **9**) D. GANASSINI, Chem. Zentr. (1903), II, 1476. — **10**) A. TAGLIAVINI, Boll. Chim. Farm., *46*, 493 (1907). — **11**) G. DENIGÈS, Bull. Soc. Chim. (4), *5*, 323 (1909). — **12**) CAILLETET, Arch. Pharm., *213*, 468 (1878). Zum qualitat. Nachweise ferner CURTMANN, LEWIS u. HARRIS, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 2623 (1917). — **13**) O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie (1913), p. 148. MOLISCH, Mikrochem. d. Pfl. (1913), p. 102. — **14**) SCHNITZER, Dingl. polytechn. Journ., *164*, 132. — **15**) CHAPMAN u. WITTERIDGE, The Analyst, *32*, 163 (1907). — **16**) MESTREZAT, Ann. Chim. appl. an., *12*, 173 (1907). Weitere method. Ang.: A. HECZKO, Ztsch.

1822 fand KESTNER im rohen Weinstein die Traubensäure auf, welche GAY-LUSSAC (**1**) und BERZELIUS (**2**) als Isomeres der Weinsäure erkannten. Es war dies das erste Beispiel von „Isomerie“, das man kennen lernte, und BERZELIUS, der die Benennung „isomere Stoffe“ für Substanzen gleicher Zusammensetzung und ungleicher Eigenschaften vorschlug, machte schon 1830 auf die analoge Erscheinung bei den Zuckerarten aufmerksam. PASTEUR (**3**) erkannte in seinen berühmten Arbeiten (1848—50), daß die Traubensäure in zwei Weinsäuren von entgegengesetztem optischen Verhalten und entgegengesetzter Hemiedrie geschieden werden kann und entdeckte auch eine nicht spaltbare, optisch inaktive Weinsäure, die Mesoweinsäure. Dies war der erste Fall einer „racemischen Substanz“, eine Benennung, die ihren Namen von der Traubensäure empfangen hat.

Versuche, spektroskopische Differenzen zwischen den beiden Weinsäuren zu finden, schlugen fehl (**4**). Die gewöhnliche Weinsäure der Pflanzen ist die d-Weinsäure. Da aber nach den Untersuchungen von PASTEUR im rohen Weinstein stets kleine Mengen von Traubensäure gefunden werden, so ist es sehr wahrscheinlich, daß schon in den Traubenbeeren eine kleine Quantität d,l-Weinsäure vorkommt. SCHÜTZENBERGER und JUNGFLEISCH (**5**) wiesen nach, daß d-Weinsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 175^0 sehr leicht in Traubensäure und Mesoweinsäure übergeht. Unter der Voraussetzung, daß ursprünglich bloß d-Weinsäure vorhanden war, kann man zur quantitativen Bestimmung der Weinsäure nach dem Verfahren von KLING (**6**) die zu untersuchende Lösung mit einer genau bekannten Menge von l-Weinsäure versetzen und in Gegenwart von Diammoniumcitrat mit Kalk Calciumracemat ausfällen. Aus dem verbleibenden Überschuß von l-Weinsäure erfährt man, wie viel d-Weinsäure ursprünglich vorhanden war. Dabei dürfen nur keine Metalle, die Komplexbildung mit Weinsäure erfahren, wie Al, Fe, Cu, Sb, gegenwärtig sein.

E. FISCHER (**7**) verdanken wir die Kenntnis der Raumformel der d-Weinsäure und des sehr wichtigen näheren Verhältnisses der d-Weinsäure zur d-Glucose. Es gelang die Rhamnose bis zur Methyltetrose abzubauen und aus dieser durch Oxydation mit HNO_3 die d-Weinsäure darzustellen. Der Zusammenhang mit dem Traubenzucker stellt sich folgendermaßen dar:

$$\text{Traubenzucker: } COH \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} \cdot CH_2OH \text{ gibt durch Oxydation}$$

---

analyt. Chem., *50*, 12 (1910). DUNBAR, U. S. Dept. Agr. Washington, Circ. 106 (1912). M. DUBOUX, Ann. Chim. anal. appl., *19*, 89 (1914). R. KUNZ, Arch. f. Chem. u. Mikr., 1915, H. 3. KLING u. LASSIEUR, Ann. des Falsific., *7*, 410 (1915). BRUHAT, Ann. d. Chim. (9), *3*, 121 (1915). R. S. DEAN, Chem. News, *112*, 154 (1915).

1) GAY-LUSSAC, Berzelius' Jahresber., *7*, 215 (1828). — **2**) BERZELIUS, Pogg. Ann., *19*, 305 (1830). Ann. Chim. et Phys. (2), *46*, 113 (1831). — **3**) L. PASTEUR, Ann. Chim. et Phys. (3), *23*, 267; *24*, 442 (1848); *28*, 56 (1850); Compt. rend., *31* u. *37*; Pogg. Ann., *82*, 144 (1851); *90*, 504 (1853). — **4**) A. W. STEWART, Proc. Chem. Soc., *23*, 197 (1907). — **5**) SCHÜTZENBERGER u. JUNGFLEISCH, Ber. chem. Ges., *6*, 33 (1873). Partielle Racemie beim sauren Brucintartrat: LADENBURG u. FISCHL, Ebenda, *40*, 2279 (1907). — **6**) A. KLING, Compt. rend., *150*, 616 (1910). Bull. Soc. Chim. (4), *11*, 886 (1912). WARCOLLIER, Ann. des Falsif., *4*, 485 (1911). — **7**) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., *29*, 1377 (1896). Über die sterischen Beziehungen zum Glycerinaldehyd: A. WOHL u. MOMBER, Ber. dtsch. chem. Ges., *50*, 455 (1917).

d-Zuckersäure: $COOH \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} \;\vdots\; \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} \cdot COOH$, welche zerfällt in

d-Weinsäure: $COOH \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} \cdot COOH$, Oxalsäure $\begin{matrix} COOH \\ \cdot \\ COOH \end{matrix}$ und H_2O.

Es sind daher die Spekulationen von Balló (1) über die Beziehungen zwischen Weinsäure und Zucker nicht zutreffend. Ebenso entbehren die Anschauungen von Stutzer (2) einer Begründung, da von keiner Pflanze bekannt ist, daß Weinsäure analog der Äpfelsäure gespeichert wird, um später CO_2 für den Assimilationsprozeß zu bilden. Auch die Versuche von Hartleb (3), wonach Spirogyren aus Weinsäure, Äpfelsäure und Citronensäure Stärke formieren sollen, sind nicht ohne kritische Nachprüfung als Fälle der direkten Umbildung von Säuren zu Zucker hinzunehmen, da aus diesen Säuren zunächst CO_2 gebildet werden konnte.

Die Bernsteinsäure steht sowohl zur Weinsäure als zum Traubenzucker wie zum Asparagin, mithin zu Eiweißspaltungsprodukten in naher chemischer Beziehung, und kann infolgedessen in mannigfacher Weise im Stoffwechsel sich bilden. In der Tat gehört Bernsteinsäure in kleiner Menge zu den häufigsten Befunden auf phytochemischem Gebiete.

Besonders lehrreich ist das vielfach beobachtete Entstehen von Bernsteinsäure als Stoffwechselprodukt von Bacterien und Pilzen. Es ist nachgewiesen, daß sowohl Kohlenhydrate als Eiweißstoffe des Substrates unter Bildung von Bernsteinsäure verarbeitet werden (Teixeira-Mendes, Blumenthal) (4), so daß wir noch keinerlei bestimmte Rückschlüsse aus dem Vorhandensein von Bernsteinsäure ziehen können. Sehr reichlich bildet Mucor Rouxii Bernsteinsäure, wo Oxalsäure und Milchsäure als Stoffwechselprodukte ganz fehlen (5). Bei der Hefegärung geht, wie jetzt bekannt, die Bernsteinsäure aus Glutaminsäure hervor. In der Bierhefe selbst wurde die Bernsteinsäure durch Loew und Naegeli (6) nachgewiesen. Bei anderen Pilzen fehlt die Bernsteinsäure gleichfalls nicht. Im Wasserextrakte des Polyporus officinalis fand sie Schmieder (7), und Cappola (8) zeigte ihr Vorkommen in Flechten bei Stereocaulon vesuvianum.

Bei Phanerogamen ist Bernsteinsäure sehr verbreitet. In unreifen Traubenbeeren (Brunner und Brandenburg) (9), in Stachelbeeren, Johannisbeeren, Äpfeln, Bananen, Blattstielen von Rheum (Brunner und Chuard) (10), in den Blättern von Atropa belladonna zu 0,6% nach Kunz (11), im Kraute von Chelidonium majus nach Schmidt (12), identisch mit der früher von Zwenger angegebenen „Chelidoninsäure", in den Blättern von Lactuca sativa und virosa nach Köhncke (13), in Artemisia Absinthium

1) M. Balló, Ber. chem. Ges., *22*, 750 (1889). — 2) A. Stutzer, Ebenda, *9*, 1375 (1876). — 3) R. Hartleb, Beihefte bot. Zentr., *5*, 490 (1895). — 4) J. F. Teixeira-Mendes, Chem. Zentr. (1885), p. 531. F. Blumenthal, Virch. Arch., *137*, 539 (1894). — 5) Goupil, Compt. rend., *153*, 1172 (1911). — 6) O. Loew u. Nägeli, Sitz.ber. Münch. Ak., 4. Mai 1878. — 7) Schmieder, Arch. Pharm., *224*. — 8) Cappola, Ber. chem. Ges., *13*, 578 (1880). — 9) H. Brunner u. R. Brandenburg, Ebenda, *9*, 982 (1876). — 10) Brunner u. E. Chuard, Ebenda, *19*, 595 (1886). — 11) H. Kunz, Arch. Pharm. (3), *23*, 721 (1885). — 12) E. Schmidt, Ebenda, *24*, 531 (1886). — 13) Köhncke, Ebenda (2), *39*, 153.

nach ZWENGER (1), in Papaver somniferum und in Eschscholtzia nach WALZ (2). Ferner fand GOLDSCHMIEDT (3) in dem aus Rindenrissen von Morus alba ausfließenden Safte Calciumsuccinat. SAWA (4) konstatierte im Safte des Scheinstammes von Musa Bernsteinsäure, ohne Begleitung von Asparagin. LIPPMANN fand etwas Bernsteinsäure im Safte der Zuckerrübe. Die Bedeutung dieser Befunde, die sich wahrscheinlich sehr vermehren lassen werden, ist noch nicht bekannt.

Zum Nachweise der Bernsteinsäure bedient man sich meist der Fällung mit Eisensalzen und Aluminiumsalzen. Das Eisensalz und Aluminiumsalz der Bernsteinsäure sind unlöslich (MACAGNO) (5). Oder man fällt mit kochendem Baryumchlorid, welches Bernsteinsäure vollständig ausfällt, hingegen die häufig gleichzeitig in Bacterienkulturflüssigkeiten vorkommende Milchsäure in Lösung läßt (6). Auch das charakteristische Bleisalz läßt sich zum Nachweise verwenden. Doch ist es empfehlenswert die kleinen Substanzmengen, die bei biochemischen Untersuchungen auf Bernsteinsäure meist zur Verfügung stehen, nach NEUBERGS (7) Vorschlag mit Hilfe der Überführung in Pyrrol bei Behandlung von ammoniakalischer Bernsteinsäurelösung mit Zinkstaub vorzugehen. Die Pyrroldämpfe werden mittels eines mit HCl befeuchteten Holzspanes nachgewiesen. Die Reaktion ist:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot COONH_4 \\ \dot{C}H_2 \cdot COONH_4 \end{matrix} + 2Zn = \begin{matrix} CH : CH \\ \dot{C}H : CH \end{matrix} \!\!> NH + 2ZnO + NH_3 + 2H_2O.$$

Die Fumarsäure hängt in ihrer Entstehung innig mit Bernsteinsäure und Äpfelsäure zusammen und ist wie diese Säure ein häufig gebildetes Produkt des pflanzlichen Stoffwechsels. Aus Bernsteinsäure entsteht Fumarsäure durch Wasserstoffanlagerung; aus Äpfelsäure entsteht sie sehr leicht beim Erhitzen derselben auf 150°. Durch Oxydation geht Fumarsäure in Traubenzucker über. Ihr Zusammenhang mit der Äpfelsäure in der „bevorzugten Konfiguration“ (WISLICENUS) ist folgender:

$$\text{Fumarsäure } \begin{matrix} COOH \cdot C \cdot H \\ H \cdot \ddot{C} \cdot COOH \end{matrix} \qquad \text{Äpfelsäure } \begin{matrix} COOH \cdot CHOH \\ H \cdot \dot{C}H \cdot COOH. \end{matrix}$$

Die stereoisomere Maleinsäure steht zu der weniger bevorzugten Konfiguration der Äpfelsäure, aus der sie bei höherer Temperatur gleichfalls reichlich entsteht, in der analogen Beziehung:

$$\text{Maleinsäure } \begin{matrix} H \cdot C \cdot COOH \\ H \cdot \ddot{C} \cdot COOH \end{matrix} \qquad \text{Äpfelsäure } \begin{matrix} HOH \cdot C \cdot COOH \\ H_2 \cdot \dot{C} \cdot COOH \end{matrix}$$

Maleinsäure ist als pflanzliches Stoffwechselprodukt nicht bekannt (8), Fumarsäure ist besonders bei Pilzen, wie Hymenomyceten, Tuberaceen, Helvellaceen, Pezizaceen sehr verbreitet, meist als Kalisalz (9). BOLLEY (10)

---

1) ZWENGER, Lieb. Ann., *48*, 122. — 2) WALZ, Neues Jahrb. Pharm., *15*, 22. — 3) G. GOLDSCHMIEDT, Wien. Akad., *85*, II, 265 (1882). — 4) S. SAWA, Chem. Zentr. (1902), II, 383. — 5) J. MACAGNO, Ber. chem. Ges., *8*, 257 (1875). — 6) SCHMITT, HIEPE, Ztsch. analyt. Chem., *21*, 536. GUERBET, Soc. biol., *60*, 168 (1906). — 7) C. NEUBERG, Ztsch. physiol. Chem., *31*, 574 (1900). — 8) Zur Chemie der Maleinsäure vgl. PFEFFER u. BÖTTLER, Ber. chem. Ges., *51*, 1819 (1918), wo auf die strukturellen Beziehungen des Maleinsäureanhydrids zum Furan hingewiesen wird; ferner LUTZ, Journ. russ. phys.chem. Ges., *47*, 1549 (1915). — 9) Lit. RIEGEL, Jahrb. prakt. Pharm., *7*, 222. SCHRADER, Schweigg. Journ., *3*, 380. BLEY, N. Tr., *25*, 219. RIEGEL, Jahrb. prakt. Pharm., *12*, 168. DESSAIGNES, Compt. rend., *37*, 382. J. ZELLNER, Monatsh. Chem., *27*, H. 4 (1906). E. HERRMANN, Chem.-Ztg., *37*, 206 (1913). — 10) P. BOLLEY, Lieb. Ann., *86*, 44 (1853).

wies nach, daß BRACONNOTS „Boletsäure" mit Fumarsäure identisch sei. PFAFF (1) fand Fumarsäure in Cetraria islandica. Unter den Blütenpflanzen sind die Papaveraceen durch ihren Gehalt an Fumarsäure hervorragend. DEMARÇAY (2) gewann sie aus Fumaria officinalis, in welcher sie von WINCKLER (3) zuerst nachgewiesen wurde, PROBST (4) aus Glaucium luteum, WICKE (5) aus Corydalisarten. Hier scheint sie sich an Stelle der Äpfelsäure vorzufinden.

Fumarsäure entsteht aus Maleinsäure nach TANATAR (6) bei Gegenwart von Natriumthiosulfat und Schwefelsäure. Wie Bernsteinsäure, so bildet auch die Fumarsäure ein unlösliches Eisensalz.

Über die übrigen Säuren der Bernsteinsäuregruppe besitzen wir nur geringe Kenntnisse in pflanzenbiochemischer Hinsicht. Die Malonsäure ist unter den Produkten der Fabrikation des Ahornzuckers aus Acer saccharinum beobachtet worden (7). Aus der Rübenmelasse gewann LIPPMANN (8) Oxyglutarsäure, und zwar α-Oxyglutarsäure, später aus Rübensaft auch Glutarsäure und die homologe Adipinsäure.

Der chemische Ausgangspunkt der dreibasischen Gruppe der Citronensäure ist die Tricarballylsäure. Die Citronensäure ist jedoch die am weitesten verbreitete Säure dieser Gruppe. Man unterschied sie schon in den ältesten Zeiten von Weinsäure und Kleesäure, und lernte sie bald außer ihrem Vorkommen in Citrusfrüchten von einer größeren Zahl von Pflanzen aus verschiedenen Organen kennen. ADET (9) fand sie in der Ananasfrucht, VAUQUELIN und FOURCROY (10) wiesen citronensauren Kalk in Allium Cepa nach, VOGEL (11) später auch in der Zwiebel von Urginea maritima. Rein dargestellt wurde sie 1784 durch SCHEELE aus Citronensaft. SCHEELE fand sie ferner in zahlreichen anderen Früchten auf. Sie ist eine der allerverbreitetsten Pflanzensäuren. Im Fruchtkörper von Hutpilzen wird Citronensäure gleichfalls nicht selten gefunden (DESSAIGNES, LÉFORT) (12); der letztgenannte Autor wies sie in Tuber cibarium nach. Das Vorkommen in Preßhefe in schwankender Menge wird als vorübergehende Erscheinung der Selbstverdauung aufgefaßt (13).

Von großer Bedeutung war die Beobachtung WEHMERS (14), daß eine Reihe von Schimmelpilzen, auf Zuckerlösung gezogen, reichlich Citronensäure erzeugen, ähnlich wie andere Pilze Oxalsäure. Als Citronensäurebildner erkannte WEHMER Mucor pyriformis, Penicillium luteum, und die von ihm neu aufgefundenen Citromyces glaber und Pfefferianus. Daran haben sich später noch andere Arten gereiht (15). Merkwürdig ist die neuerdings von mehreren Seiten entdeckte Tatsache, daß auch Glycerin als Kohlenstoffquelle für manche Citronensäurebildner geeignet ist (16). Aspergillus

---

1) PFAFF, Berzelius' Jahresber., *7*, 216 (1826). — 2) H. DEMARÇAY, Ann. Chim. et Phys. (2), *56*, 429 (1834). — 3) WINCKLER, Lieb. Ann., *4*, 230 (1833). — 4) PROBST, Ebenda, *31*, 241. — 5) W. WICKE, Ebenda, *87*, 225 (1853). — 6) S. TANATAR, Journ. russ. phys.chem. Ges., *43*, 1742 (1912). — 7) A. P. SY, Journ. Franklin Inst., *162*, 71 (1906). — 8) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., *15*, 1156 (1882). — 9) P. A. ADET, Ann. de Chim., *25*; Crells Ann. (1800), II, 191. — 10) FOURCROY u. VAUQUELIN, Ann. de Chim., *65*, 161 (1808). — 11) VOGEL, Schweigg. Journ., *6*, 101 (1812). — 12) DESSAIGNES, Compt. rend., *37*, 782; LÉFORT, Journ. Pharm. Chim. (3), *29*, 190; *31*, 440. — 13) R. KUNZ, Arch. Chem. u. Mikr., *7*, 285, 299 (1914). — 14) C. WEHMER, Beitr. z. Kenntn. einheim. Pilze, H. I (1893).; Ber. bot. Ges., *11*, 333 (1893); Chem.-Ztg., (1897), p. 1022. MAZÉ u. PERRIER, Ann. Pasteur, *18*, 553 (1904). — 15) A. SARTORY, Compt. rend. Soc. Biol., *76*, 605 (1914). MARTIN, Jahrb. Leist.chem. Technol. f. 1917, *63*, II, 139 (1918) erhielt bei Citromyces Tollensianus bis 43% des Zuckergewichtes an Citronensäure. — 16) WEHMER, Chem.-Ztg., *37*, 37 u. 1393 (1913). HERZOG u. POLOTZKY, Ztsch. physiol. Chem., *59*, 125 (1909).

niger bildet bei hoher Zuckerkonzentration und niederer N-Zufuhr in Form von Ammonsalzen nach CURRIE (1) noch reichlicher Citronensäure als Citromyces.

Aus den erwähnten Arbeiten WEHMERS kann auch ersehen werden, inwiefern bei Rhaphiden und anderen krystallinischen Ablagerungen in Pflanzenzellen die Möglichkeit vorliegt, daß es sich um Calciumcitrat und nicht in allen Fällen um Oxalat handelt (2). In Citronen steigt der Gehalt des Saftes auf 7—9% Citronensäure und andere Säuren sind hier nur in sehr kleiner Menge zugegen. LÜHRIG (3) gibt für den Saft 10,181% Extraktstoffe an, wovon 7,586% Citronensäure sind. 1000 kg guter Citronen geben etwa 55 kg Citronensäure, 1000 kg Johannisbeeren etwa 7,5—10 kg. 1 l des Saftes unreifer Früchte von Morus enthält 26,85 g Citronensäure (WRIGHT und PATTERSON) (4). Nach KUNZ und ADAM (5) ist Citronensäure in Kirsche und Pflaume nicht zugegen, sonst aber in allen Obstfrüchten vorhanden, in Himbeeren vielleicht vorherrschend. Citronensäure kommt sodann vor in Früchten von Fragaria (PARIS) (6), von Solanum Lycopersicum (BOTH, BRIOSI und GIGLI) (7), in den Beeren von Rhus aromatica neben Äpfelsäure und Oxalsäure (CLAASSEN) (8), in den Beeren von Vaccinium Myrtillus (VOGEL) (9), vitis idaea und Oxycoccos (nach KOSSOWITSCH (10) etwa in 2,5%), macrocarpum (PRESCOTT, FERDINAND) (11); im Fruchtmus von Cassia fistula (GRIEBEL) (12); sodann in den Blättern von Nicotiana (GOUPIL) (13), von Cephalanthus occidentalis (CLAASSEN) (14), von Plantago (ROSENBAUM) (15), von Chelidonium (HAITINGER). Magnesiumcitrat findet sich im Safte von Sorghum saccharatum (OMA CARR) (16), Citronensäure im Zuckerrohr (SHOREY) (17); auch die Zuckerrübe enthält Citronensäure (BEHR) (18), desgleichen die Wurzel von Evonymus europaea (NAYLOR und CHAPLIN). In verschiedenen Leguminosensamen, wie Vicia Faba und sativa, Pisum, Phaseolus fand RITTHAUSEN (19) Citronensäure, bei Lupinus BELZUNG (20); weitere Befunde von Citronensäure betreffen die Früchte von Cicer arietinum und Vicia cracca (21). Citronensäure ist eine Säure mit verzweigter Kohlenstoffkette, als Oxytricarballylsäure aufzufassen:

---

1) J. N. CURRIE, Journ. Biol. Chem., *31*, p. 15 (1916). Desgl. MOLLIARD, Compt. rend., *168*, 360 (1919). — 2) Hierzu auch ZWICKY, Dissert. Zürich 1914. Für die Rhaphiden von Mesembryanthemum ist Citronensäure ausgeschlossen. — 3) H. LÜHRIG, Ztsch. Unt. Nahr. Gen.mitt., *11*, 441 (1906). Vgl. auch GIBBS u. AGCOILI, Chem. Zentr., 1913, I, 2046. Für Citrus decumana: ZOLLER, Journ. Ind. and Eng. Chem., *10*, 364 (1918). — 4) WRIGHT u. PATTERSON, Ber. chem. Ges., *11*, 152 (1878). — 5) R. KUNZ u. F. ADAM, Chem. Zentr., 1906, I, 1849. KUNZ, Ebenda, 1905, II, 791. — 6) G. PARIS, Ebenda, 1902, I, 1114. — 7) BOTH, Justs Jahresber. (1890), II, 429. BRIOSI u. GIGLI, Chem. Zentr. (1890), II, 10. SETTIMJ, Arch. farm. sper., *24*, 345 (1917). DUGGAR u. MERRILL, Ann. Miss. Bot. Gard., *1*, 237 (1914). — 8) CLAASEN, Justs Jahresber. (1890), II, 300. — 9) VOGEL, Schweigg. Journ., *20*, 412 (1817). — 10) P. KOSSOWITSCH, Ber. chem. Ges., *20*, Ref. p. 549 (1887). Schon durch SCHEELE entdeckt: Crells Ann., *10*, 291. J. APARIN, Chem. Zentr., 1903, II, 1450. — 11) PRESCOTT, Justs Jahresber. (1878), I, 251. FERDINAND, Ebenda (1880), I, 385. — 12) C. GRIEBEL, Ztsch. Unt. Nahr. Gen.-mittel, *21*, 283 (1911). — 13) E. GOUPIL, Ann. Chim. et Phys. (3), *17*, 503 (1846). RIDGWAY, Journ. Agr. Research, *7*, 269 (1916). — 14) CLAASSEN, Chem. Zentr. (1890), II, 326. — 15) ROSENBAUM, Justs Jahresber. (1886), I, 232. — 16) OMA CARR, Chem. Zentr. (1893), II, 499. — 17) SHOREY, Justs Jahresber. (1894), I, 442. — 18) BEHR, Ber. chem. Ges., *10*, 351 (1877). — 19) RITTHAUSEN, Journ. prakt. Chem., *29*, 357 (1884). — 20) BELZUNG, Journ. de Bot., *8*, 213; *5*, 25 (1891). — 21) ZLATAROW, Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mitt., *31*, 180 (1916). KEEGAN, Chem. News, *113*, 85 (1916). — Andere Befunde: DAUGHTERS. Journ. Ind. and Eng. Chem., *10*, 30 (1918).

$$\begin{array}{c} OH \\ COOH \cdot CH_2 \cdot \overset{|}{\underset{|}{C}} \cdot CH_2 \cdot COOH \\ COOH \end{array}$$

Eine chemische Beziehung zum Traubenzucker ist nicht zu erweisen. BAUR (1) faßt die Citronensäure wie Äpfelsäure als Kondensationsprodukte von Glykolsäure auf: $CH_2OH \cdot COOH$; doch ist diese Hypothese chemisch wie physiologisch unbewiesen. FERRARIO (2) zeigte die Möglichkeit der Synthese von Citronensäureäthylester aus Äthylbromacetat und Oxalsäurediäthylester. Bemerkt sei, daß Äthylcitronensäure neuerdings nativ im Citronensaft nachgewiesen worden ist (3).

SABANIN und LASKOWSKY (4) fanden, daß citronensäurehaltige Fruchtsäfte mit Ammoniak im geschlossenen Röhrchen einige Stunden auf 120° erhitzt, und dann, an der Luft geöffnet stehend, blaugrün gefärbte Produkte liefern. MANN (5) ließ etwa gleiche Gewichtsteile Citronensäure und Glycerin zum Trocknen eindampfen und kochte die Masse mit Ammoniak; nach Entfernung des überschüssigen NH_3 gab damit Wasserstoffperoxyd eine intensiv grüne Färbung. Auch Salpetersäure erzeugte diese Reaktion, welche aber hier in Dunkelblau übergeht. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure oder bei Oxydation gibt Citronensäure Acetondicarbonsäure und Ameisensäure bzw. Kohlenoxyd. Darauf beruhen einige für Citronensäure empfohlene Reaktionen. STAHRE (6) oxydiert Citronensäure mit $KMnO_4$ und setzt etwas Bromwasser zu, worauf ein Niederschlag von Bromoform entsteht.

DENIGÈS (7) schlug vor, die zu prüfende Lösung mit Quecksilbersulfat und $KMnO_4$ zu versetzen; die Flüssigkeit wird dann entfärbt und gibt einen Niederschlag, welcher auf der Fällbarkeit der Acetondicarbonsäure mit $HgSO_4$ beruht. Nach SPICA und MERK (8) wendet man Erwärmen der citronensäurehaltigen Lösung mit Schwefelsäure an, verdünnt mit Wasser, macht alkalisch und setzt Nitroprussidnatrium, das bekannte Acetonreagens, zu. Auch stark verdünnte Eisenchloridlösung läßt sich als Reagens verwenden (9). MÖSSLINGER (10) benutzte zum Nachweise von Citronensäure im Wein Bleiacetat in gesättigter Lösung. Citronensäure gibt damit einen Niederschlag oder eine Trübung, welche beim Erwärmen verschwindet und beim Erkalten wiederkehrt. Ist gleichzeitig viel Äpfelsäure zugegen, so versagt nach SCHINDLER (11) diese Probe.

Wässerige Citronensäurelösungen werden durch Kalkmilch in der Kälte noch nicht gefällt, sondern erst beim Kochen (12). Das auffallende Tricalciumcitrat ist in KOH unlöslich. Die meisten quantitativen Methoden

---

1) E. BAUR, Die Naturwissenschaften, *1*, 474 (1913). — 2) E. FERRARIO, Gazz. chim. ital., *38*, II, 99 (1908). — 3) L. WOLFRUM u. PINNOW, Ztsch. f. Unt. Nahr. u. Gen.mitt., *30*, 144 (1915). — 4) A. SABANIN u. LASKOWSKY, Ztsch. anal. Chem., *17*, 73 (1878). — 5) C. MANN, Ebenda, *24*, 201 (1885). — 6) STAHRE, Chem. Zentr. (1895), II, 418. KUNZ, Arch. Chem. u. Mikr., *7*, 299 (1914). — 7) DENIGÈS, Hyg. Rdsch. (1900), 1156; Compt. rend., *128*, 680 (1899). — 8) B. MERK, Chem. Zentr. (1903), II, 1396; SPICA, Gazz. chim. ital., *31*, II, 61 (1901). — 9) G. FAVREL, Ann. Chim. anal. appl., *13*, 177 (1908). Rk. mit Vanillin-H_2SO_4: E. P. HÄUSSELR, Chem.-Ztg., *38*, 937 (1914). Zum Nachweis ferner: E. BAIER u. NEUMANN, Ztsch. Unt. Nahr.- u. Gen.mitt., *29*, 410 (1915). SCHAFFER u. GURY, Mitt. f. Leb.m.Unt. u. Hyg., *6*, 247 (1915). BROEKSMIT, Pharm. Weekbl., *52*, 1637 (1915); *56*, 1047 (1919). — 10) MÖSSLINGER, Chem. Zentr. (1899), I, 549. — 11) J. SCHINDLER, Chem. Zentr. (1902), II, 1016. — 12) Calciumcitrat: GADAIS, Bull. Soc. Chim. (4), *5*, 287 (1909). PARROZZANI, Staz. Sper. Agr. Ital., *42*, 965 (1909). Ann. Staz. chim. agr. sper. Roma (II), *3*, 95 (1909).

zur Bestimmung der Citronensäure bedienen sich der Fällung als Kalksalz in der Siedehitze (**1**). Ein neuerdings angegebenes Verfahren beruht darauf, daß der bei mehrstündigem Kochen mit Quecksilbernitrat, Mangannitrat und Salpetersäure entstehende Niederschlag genau das sechsfache Gewicht der ursprünglich vorhandenen Citronensäure haben soll (**2**).

Der mikrochemische Nachweis der Citronensäure wurde durch TUNMANN (**3**) durch Mikrosublimation versucht. Das entstehende Citraconsäureanhydrid deutet auf Citronensäure hin.

Oxycitronensäure fand LIPPMANN (**4**) im Rübensaft. Er gab ihr die Formel

$$\mathrm{COOH}\cdot\underset{\mathrm{H}}{\overset{\mathrm{H}}{\mathrm{C}}}\cdot\underset{\mathrm{COOH}}{\overset{\mathrm{OH}}{\mathrm{C}}}\cdot\underset{\mathrm{OH}}{\overset{\mathrm{H}}{\mathrm{C}}}\cdot\mathrm{COOH}.$$

Die Substanz war jedoch nicht optisch aktiv.

Tricarballylsäure: $\mathrm{COOH}\cdot\mathrm{CH_2}\cdot\underset{\mathrm{COOH}}{\overset{\mathrm{H}}{\mathrm{C}}}\cdot\mathrm{CH_2}\cdot\mathrm{COOH}$, zu welcher Citronensäure als Oxysäure gehört, und welche man durch Reduktion aus Citronensäure erhält, ist, wie man schon a priori aus ihrer nahen Verwandtschaft mit Citronensäure schließen dürfte, ebenfalls ein im pflanzlichen Stoffwechsel entstehendes Produkt. LIPPMANN (**5**) wies sie im Safte unreifer Runkelrüben, in den Rückständen der Rübenzuckerfabrikation sowie im Safte des Zuckerahorns nach. Dieses Vorkommen dürfte kaum ein vereinzeltes sein, doch fehlen anderweitige Angaben.

Die mit Tricarballylsäure nächstverwandte ungesättigte Aconitsäure: $\mathrm{COOH}\cdot\mathrm{CH_2}\cdot\mathrm{C}\cdot\mathrm{COOH}:\mathrm{CH}\cdot\mathrm{COOH}$ kann durch Dehydrierung aus Citronensäure leicht dargestellt werden (**6**); sie geht andererseits durch Wasserstoffaddition in Tricarballylsäure über. Ihr Vorkommen ist in verschiedenen Pflanzengruppen sichergestellt, und vielleicht begleitet sie in kleiner Menge die Citronensäure häufiger als bisher bekannt. Sie erhielt ihre Benennung von dem ersten Fundorte, den Knollen und den Blättern verschiedener Aconitumarten (BRACONNOT, BENNERSCHEIDT) (**7**): WICKE (**8**) wies die Säure in Delphinum consolida nach. Sodann sind Adonisarten, besonders Adonis vernalis, als Aconitsäure führend angegeben (**9**). Im Safte der Zuckerrübe wies LIPPMANN (**10**) Aconitsäure nach. Sodann ist

---

1) Lit. E. SPAETH, Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mitt., *4*, 529 (1901). O. v. SPINDLER, Chem.-Ztg., *27*, 1263 (1903); *28*, 15 (1904); ULPIANI u. PARROZZANI, Atti Acc. Linc. (5), *15*, II, 517 (1906). SCURTI u. TOMMASI, Ann. Staz. chim. agr. sper. Roma (2), *6*, 61 (1913). G. PARIS, Chem. Zentr., 1901, I, 205. FR. WOHACK, Ztsch. landw. Vers.wes. Österr., *19*, 53 (1916). J. WILLAMAN, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 2193 (1916). — **2**) GOWING-SCOPES, The Analyst, *38*, 12 (1913). — **3**) O. TUNMANN, Apoth.-Ztg., *27*, 99 (1913). Pflanzenmikrochemie (1913), p. 150. — **4**) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., *16*, 1078 (1883). — **5**) LIPPMANN, Ebenda, *11*, 707 (1878); *12*, 1649 (1879; *47*, 3094 (1914). Darstellung: H. GAULT, Compt. rend., *158*, 632 (1914). — **6**) Vgl. ANSCHÜTZ u. KLINGEMANN, Ber. chem. Ges., *18*, 1953. (1885). BLAND u. THORPE, Journ. Chem. Soc., *101*, 1490 (1912). — **7**) H. BRACONNOT, Ann. de Chim., *65*, 277 (1808). BENNERSCHEIDT, Berzelius Jahresber., *10*, 189 (1831); v. WASOWICK, Arch. Pharm., *11*, 193 (1879). — **8**) W. WICKE, Lieb. Ann., *90*, 98 (1854). — **9**) F. LINDEROS, Ebenda, *182*, 365; Ber. chem. Ges., *9*, 1441 (1876). ORLOW, Chem. Zentr. (1895), I, 202; TRAPANI, Biochem. Zentr. (1903), Ref. 442. F. W. HEYL, HART u. SCHMIDT, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 436 (1918), konnten für die Blätter von Adonis vernalis aber diesen Befund nicht bestätigen. — **10**) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., *12*, 1649 (1879).

die Säure noch angegeben für Zuckerrohrsaft und Kolonialzucker (**1**), sowie für den Saft von Sorghum saccharatum (PARSONS) (**2**). Die „Achilleasäure“ ist nach HLASIWETZ (**3**) nichts anderes als Aconitsäure, und ebenso konnte BAUP (**4**) die von BRACONNOT aus Equisetum isolierte „Equisetsäure“ mit Aconitsäure identifizieren. Zum Unterschiede von Citronensäure ist Aconitsäure in Äther leicht löslich. In biochemischer Hinsicht bemerkenswert ist die Synthese der Aconitsäure aus Essigsäure und Oxalsäure, welche CLAISEN und HORI (**5**) unter Benutzung des Oxalessigesters gelungen ist. Beim Stehen mit Kaliumacetat kondensiert sich der Oxalessigäther schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Aconitoxaläther. Den Zusammenhang kann man sich durch folgendes Schema klar machen:

$$\begin{array}{cc} COOH & COOH \\ \cdot & \cdot \\ CH_3 & CH_3 \\ & \\ \multicolumn{2}{c}{COOH} \\ \multicolumn{2}{c}{\cdot} \\ \multicolumn{2}{c}{COOH} \end{array} \quad -H_2O= \quad \begin{array}{c} \text{Citronensäure} \\ \begin{array}{cc} COOH & COOH \\ \cdot & \cdot \\ CH_2 & CH \\ \diagdown & \diagup \end{array} \\ C \cdot OH \\ \cdot \\ COOH \end{array} \quad ; \quad \begin{array}{c} \text{Aconitsäure} \\ \begin{array}{cc} COOH & COOH \\ \cdot & \cdot \\ CH & CH_2 \\ \diagdown\!\diagdown & \diagup \end{array} \\ C \\ \cdot \\ COOH \end{array}$$

An die Gruppe der Citronensäure sei die Chelidonsäure angereiht, $C_7H_4O_6$, welche durch PROBST (**6**) in den Blättern von Chelidonium majus neben viel Äpfelsäure und Bernsteinsäure aufgefunden worden ist. In neuerer Zeit ergab sich das Vorkommen der Chelidonsäure auch in Veratrum, indem E. SCHMIDT (**7**) nachwies, daß die vom Veratrumrhizom angegebene „Yervasäure“ nichts anderes als Chelidonsäure ist. Über die Natur der Chelidonsäure haben die Untersuchungen von HAITINGER und LIEBEN (**8**) Licht verbreitet. Sie zerfällt beim Kochen mit Alkali unter Wasseraufnahme in Aceton und Oxalsäure. Mit Ammoniak ergibt sie Ammoniumchelidonsäure, welche mit Zinkstaub reduziert Pyridin liefert. Infolgedessen wird der Chelidonsäure die Konstitution

$$\begin{array}{c} CO \\ \diagup\ \diagdown \\ CH \quad CH \\ COOH \cdot \ddot{C} \quad\ \ddot{C} \cdot COOH \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array}$$

zugeteilt. Sie enthält also einen sechsgliedrigen sauerstoffhaltigen Ring und ist den Dicarbonsäuren des Pyrons zuzurechnen. CLAISEN (**9**) stellte Chelidonsäure synthetisch dar, indem er Acetondioxaläther mit rauchender HCl erwärmte.

Die einbasischen Oxysäuren sind bisher als Produkte des pflanzlichen Stoffwechsels noch nicht allzuoft nachgewiesen worden, und manche Befunde bedürfen noch der Bestätigung.

Glykolsäure fand SHOREY (**10**) reichlich im Zuckerrohr vor. Es ist nach diesem Autor nicht unmöglich, daß die Äpfelsäure und Aconitsäure,

---

1) A. BEHR, Ber. chem. Ges., *10*, 351 (1877). — **2**) PARSONS, Ebenda, *15*, 1763 (1882). TAYLOR, Journ. Chem. Soc. Lond., *115*, 886 (1920). In den Blättern der Rhamnacee Helinus ovatus: GOODSON, Ebenda, 117, 140 (1920). — **3**) HLASIWETZ, Wien. Ak., *24*, 268 (1857). – **4**) S. BAUP, Ann. Chim. et Phys. (3), *30*, 312 (1850). — **5**) S. CLAISEN u. HORI, Ber. chem. Ges., *24*, 120 (1891). — **6**) PROBST, Lieb. Ann., *29*, 117 (1838). LERCH, Ebenda, *57*, 273 (1846). LIETZENMAYER, Dissert. Erlangen (1878).. — **7**) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., *224*, 513 (1886). Samen von Sabadilla officinarum und quant. Best.: E. STRANSKY, Arch. Pharm., *258*, 56 (1920). — **8**) L. HAITINGER u. LIEBEN, Ber. chem. Ges., *16*, 1259 (1883). Monatsh. Chem., *2*, 485 (1881); *6*, 279, 339 (1885). — **9**) L. CLAISEN, Ber. chem. Ges., *24*, 111 (1891). — **10**) SHOREY, Journ. Amer. Chem. Soc., *21*, 45 (1898).

welche vom Zuckerrohr angezeigt worden sind, lediglich nicht richtig erkannte Glykolsäure waren. SHOREY stellte auch fest, daß die bei Phanerogamen erst sehr selten nachgewiesene Aminoessigsäure im Saccharumstamme vorkommt.

ERLENMEYER und HOSTER (**1**) fanden Glykolsäure in unreifen Beeren von Vitis auf, GORUP-BESANEZ (**2**) in den Blättern von Ampelopsis. Ferner ist Glykolsäure von LIPPMANN im Safte der Zuckerrübe gefunden; nach EULER (**3**) kommt wahrscheinlich viel Glykolsäure im Kraute von Medicago sativa vor, und ALBAHARY (**4**) konstatierte etwas Glykolsäure in Früchten von Solanum Lycopersicum. Danach könnte man wohl an ein verbreitetes, aber größtenteils bisher übersehenes Vorkommen denken. BRUNNER und BRANDENBURG (**5**) bemerken, daß die Glykolsäure aus den reifenden Traubenbeeren schwindet. BAUR (**6**) gibt an, daß ein Schimmelpilz Calciumglykolat überall unter Bildung von Calciumbimalat verarbeitete.

Vielleicht ist es in biochemischer Hinsicht zu beachten, daß man Glykolsäure bei der Oxydation von Glycerin mit Silberoxyd in alkalischer Lösung in guter Ausbeute erhält (**7**). BAUR schreibt der Glykolsäure im intermediären Stoffwechsel eine wichtige Rolle zu, als sie aus Oxalsäure durch Reduktion hervorgehen soll und eine Vorstufe der Bildung von Kohlenhydraten aus Pflanzensäuren darstellt. Diese Hypothese begründet er jedoch nur durch Hinweise auf Beziehungen zwischen den Strukturformeln.

Bezüglich der Milchsäure hat die Entstehung dieser Säure durch Zuckerspaltung ohne Sauerstoffaufnahme, wie sie in der Milchsäuregärung durch zahlreiche aerobe und anaerobe Bacterien vorliegt, bereits in Bd. I ihre Würdigung gefunden. Es ist noch unbekannt, ob die Milchsäure in bacteriellen Stoffwechselvorgängen auch auf anderem Wege sich bilden kann; es ist jedoch wahrscheinlich, daß es eine Reihe verschiedener Entstehungsmodalitäten gibt. Von höheren Pilzen kennt man keinen sicheren Fall von Auftreten der Milchsäure im Stoffwechsel. Die älteren Angaben von SCHOONBRODT für Mutterkorn und von SCHRADER (**8**) für Helvella esculenta sind jedenfalls sehr zweifelhaft. Doch wird von Mucorineen, und zwar für Mucor, Rouxii und Rhizopus chinensis in neuerer Zeit mit Bestimmtheit behauptet, daß diese Pilze in Zuckerlösung Milchsäure bilden (**9**). Vielleicht sind auch die verstreuten Angaben über Milchsäurebildung bei Blütenpflanzen nicht so skeptisch zu beurteilen. DOTT (**10**) gab vor längerer Zeit an, daß im Wasserextrakt von Weidenrinde inaktive Milchsäure anzutreffen sei. WINDISCH (**11**) neigte sich zu der Meinung, daß auch ohne Bacterien im Saft von Kartoffelknollen und in Gerste und Mais Milchsäure gebildet werde. EYMARD (**12**) behauptete, daß der Saft von Eriobotrya japonica milchsaures Kali enthalte. HABERMANN (**13**) berichtete über milchsaures Magnesium im Extrakte von Erythraea centaurium. Endlich soll nach MC GEORGE (**14**) der Blätter-

---

1) ERLENMEYER u. HOSTER, Ztsch. Chem. Pharm., *7*, 212. — **2**) GORUP-BESANEZ, Lieb. Ann., *161*, 229. — **3**) H. EULER u. J. BOLIN, Ztsch. physiol. Chem., *61*, 1 (1909). — **4**) ALBAHARY, Compt. rend., *145*, 131 (1907). — **5**) H. BRUNNER u. BRANDENBURG, Ber. chem. Ges., *9*, 982 (1876). — **6**) E. BAUR, Ber. chem. Ges., *46*, 852 (1913). — **7**) KILIANI, Ebenda, *16*, 2414 (1883). — **8**) SCHRADER, Schweigg. Journ., *3*, 389. — **9**) K. SAITO, Zentr. Bakt., *29*, 289 (1911). CALMETTE, Ann. Inst. Pasteur, *6*, 605 (1892). BOULLANGER (1901) hatte Milchsäurebildung durch Schimmelpilze von Rumex-Arten angegeben. — **10**) DOTT, Pharm. Journ. Tr. (1877), p. 221. — **11**) WINDISCH, Chem. Zentr. (1888), I, 711. — **12**) EYMARD, Journ. Pharm. et Chim. (5), *21*, (1890). — **13**) J. HABERMANN, Chem.-Ztg., *30*, 40 (1906). — **14**) W. MC GEORGE, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 1625 (1912).

saft von Agave Sisalana viel Milchsäure enthalten. Alle diese Daten wären wohl einer zusammenfassenden Revision wert.

Glyoxylsäure, der Halbaldehyd der Oxalsäure, COH · COOH, deren Salzen man jedoch die Formel $CH(OH)_2 \cdot COOH$ zugrundelegt, ist eine chemisch wie biologisch gleich interessante Säure wegen ihrer Reaktionsfähigkeit und der mannigfachen Beziehungen zu verschiedenen Pflanzensäuren. An ihrem natürlichen Vorkommen im tierischen Stoffwechsel wie in der Pflanze ist kaum mehr zu zweifeln. BRUNNER und CHUARD (1) gaben sie zuerst von unreifen Weinbeeren und vielen grünen Pflanzenteilen an, und fanden, daß sie wie die Glykolsäure bei der Reife verschwindet. ORDONNEAU (2) hat allerdings behauptet in unreifen Weinbeeren nur Weinsäure und Äpfelsäure gefunden zu haben. Doch ist Glyoxylsäure auch durch STOLLE (3) aus den Früchten von Vaccinium Oxycoccos und von SCHINDELMEISER (4) für die Früchte von Cornus mas isoliert worden, und LIPPMANN hat die Säure im Zuckerrübensafte nachgewiesen. Es wäre deshalb angezeigt, systematisch an der Hand der zu erwähnenden Proben nach dem Vorhandensein dieser interessanten Säure bei Pflanzen zu forschen.

Glyoxylsäure ist leicht zugänglich durch ihre Entstehung aus Oxalsäure bei Behandlung mit Natriumamalgam oder mit Magnesiumpulver (5). Salpetersäure führt sie wieder in Oxalsäure über. Mit überschüssiger KOH erhitzt geht sie nach der Reaktion von CANNIZZARO in Glykolsäure und Oxalsäure zu gleichen Molekülen über, was von physiologischem Interesse ist, da Glykolsäure und Oxalsäure in Gesellschaft der Glyoxylsäure vorkommen:

$$2COH \cdot COOH = CH_2OH \cdot COOH + COOH \cdot COOH$$

Interessant ist ferner, daß Glyoxylsäure von Zinkstaub in essigsaurer Lösung unter Bildung von Traubensäure reduziert wird, ein Vorgang, der möglicherweise gleichfalls seine physiologische Parallelen haben könnte:

$$\begin{array}{l} COH \cdot COOH \\ COH \cdot COOH + 2H \end{array} = \begin{array}{l} CHOH \cdot COOH \\ \dot{C}HOH \cdot COOH \end{array}$$

Für den tierischen Stoffwechsel hat DAKIN (6) die Bildungsmöglichkeit aus Kreatinin bei Oxydation hervorgehoben. Beziehungen zu den Aminosäuren der Eiweißhydrolyse bestehen insofern, als Glyoxylsäure mit Ammoniumcarbonat Glykokoll liefert. Glyoxylsäure, welche nur in konzentrierteren Lösungen so stark flüchtig ist, daß man sie abdestillieren kann, wird entweder durch ihr Phenylhydrazon identifiziert, nach DAKIN durch die Amidoguanidinverbindung, oder man wendet eine der empfohlenen Farbenreaktionen, wie die mit Indol-H_2SO_4 oder Scatol-H_2SO_4 zur qualitativen Erkennung an (7). Nach GRANSTRÖM (8) wird Glyoxylsäure durch tierischen Organbrei fermentativ zersetzt, wobei bisher Oxalsäure noch nicht sichergestellt werden konnte. EULER und BOLIN (9) haben weiter den Nachweis geführt, daß in Medicago sativa die Mesoxalsäure COOH · CO · COOH

1) BRUNNER u. CHUARD, Ber. chem. Ges., *19*, 595 (1886). Bull. Soc. Chim. (3), *13*, 126 (1895). H. DEBUS, Proc. Chem. Soc., *20*, 184 (1904). — 2) ORDONNEAU, Bull. Soc. Chim. (3), *6*, 261 (1891). — 3) F. STOLLE, Chem. Zentr. (1900), II, 343. — 4) J. SCHINDELMEISER, Apoth.-Ztg., *22*, 482 (1907). — 5) ST. R. BENEDICT, Journ. Biol. Chem., *6*, 51 (1909). W. TRAUBE, Ber. dtsch. chem. Ges., *40*, 4942 (1907). — 6) H. D. DAKIN, Journ. Biol. Chem., *1*, 271 (1906). — 7) R. INADA, Hofmeist. Beitr., *7* (1905). SCHLOSS, Ebenda, *8*, 445 (1906). GRANSTRÖM, Ebenda, *11*, 132 (1908). Hydrazone: BUSCH, ACHTERFELDT u. SEUFERT, Journ. prakt. Chem., *92*, 1 (1915). — 8) E. GRANSTRÖM, Hofmeist. Beitr., *11*, 214 (1908). — 9) EULER u. BOLIN, Ztsch. physiol. Chem., *61*, 1 (1909).

vorkommt und LIPPMANN (1) fand Mesoxalsäure und Tartronsäure in Zuckerfabrikationsabfällen. Das mesoxalsaure Baryum hat etwa denselben Barytgehalt wie das Baryummalat, doch zersetzt sich Mesoxalsäure leicht unter CO_2-Entwicklung und ist in Äther gut löslich, was für die Äpfelsäure nicht zutrifft. Mesoxalsäure ist Ketomalonsäure und die einfachste zweibasische Ketosäure. Da es sich nur um isolierte Befunde handelt, so läßt sich nichts über die biochemische Bedeutung und Herkunft dieser bemerkenswerten Säure sagen. Sie könnte mit der Gruppe des Glyoxals und der Brenztraubensäure genetisch zusammenhängen. Alle Aldehydo- und Ketosäuren geben nach MANDEL und NEUBERG (2) die Farbenreaktion mit Naphthoresorcin und H_2SO_4. Auf die biochemische Bedeutung der Brenztraubensäure $CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H$, die von Hefe aus Zucker tatsächlich gebildet wird (3), wird an anderer Stelle näher eingegangen werden.

Die Säuren der Essigsäurereihe sind in kleinen Mengen in den verschiedensten Pflanzen und Pflanzenorganen als häufige und regelmäßig erscheinende Stoffwechselprodukte nachgewiesen. Ihre Entstehung kann sicher in der heterogensten Weise zustande kommen. Sehr lehrreich hierfür sind die Verhältnisse bei Bacterien, welche die Glieder der Essigsäurereihe in mannigfachen Spaltungsprozessen aus Zucker und Kohlenhydraten sowohl, wie aus Eiweißstoffen zu erzeugen vermögen. Bei den höheren Pflanzen sind auch einzelne Stoffwechselprozesse, welche zur Bildung von niedrigen und höheren Gliedern dieser Reihe führen, sehr verbreitet. Die älteren Angaben über Auffindung von Ameisensäure in Organen höherer Pflanzen hat BERGMANN (4) zusammengestellt. Nach diesem Forscher ist Ameisensäure ein sehr allgemein verbreitetes Stoffwechselprodukt. Ameisensäure findet sich nach den Angaben von CURTIUS und FRANZEN (5) regelmäßig in den Laubblättern vor. In Früchten ist sie häufig zu finden: bei Sapindus saponaria, Tamarindus indica nach GORUP-BESANEZ (6), Ceratonia siliqua (REDTENBACHER) (7), in unreifen Beeren von Juniperus communis (ASCHOFF) (8), unreifen Trauben (ERLENMEYER) (9), in Ginkgo biloba (BÉCHAMP) (10), Arctostaphylos uva ursi SSANOTZKY) (11), in Tannennadeln und im Kraute von Urtica (GORUP) (12), in Himbeeren (RÖHRIG) (13), in der Frucht von Brucea antidysenterica (POWER und SALWAY) (14), im Milchsafte von Bassia latifolia nach HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN (15), anscheinend verbreitet in Wurzelspitzen (GOEBEL, CZAPEK) (16); im Safte von Sorghum saccharatum (WILEY und MAXWELL) (17). BERGMANN wies ferner Ameisensäure in Vaucheria nach. Von Pilzen wurde das Mutterkorn als ameisensäurehaltig angegeben (MANNASSEWITZ) (18). RODEWALD und REINKE (19)

1) E. O. v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., *46*, 3862 (1913). Über Tartronsäure: R. BEHREND u. A. PRÜSSE, Lieb. Ann., *416*, p. 233 (1918). — 2) J. A. MANDEL u. NEUBERG, Biochem. Ztsch., *13*, 148 (1908). — 3) FERNBACH u. SCHOEN, Compt. rend., *157*, 1478 (1913). — 4) E. BERGMANN, Bot. Ztg. (1882), p. 731. — 5) CURTIUS u. FRANZEN, Lieb. Ann., *390*, 89 (1912). Ber. chem. Ges., *45*, 1715 (1912). Sitz.ber. Heidelberger Akad. 1910 u. 1912. — 6) GORUP-BESANEZ, Lieb. Ann., *60*, 369; *162*, 219. — 7) REDTENBACHER, Ebenda, *57*, 177. — 8) ASCHOFF, Arch. Pharm., *40*, 272. — 9) ERLENMEYER, Ber. chem. Ges., 10, 634 (1877). — 10) BÉCHAMP, Ann. Chim. et Phys. (4), *1*, 288 (1864). — 11) SSANOTZKY, Chem. Zentr. (1893), II, 1096. — 12) GORUP-BESANEZ, Journ. prakt. Chem., *48*, 191. — 13) A. RÖHRIG, Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mitt., *19*, 1 (1910). — 14) FR. B. POWER u. SALWAY, Pharm. Journ., *79*, 126 (1907). — 15) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., *107*, 949. — 16) GOEBEL, Pflanzenbiolog. Schild., *2*, 211 (1891). CZAPEK, Jahrb. wiss. Bot., *29*, 336 (1896). — 17) WILEY u. MAXWELL, Amer. Chem. Journ., *12*, 216 (1890). — 18) MANNASSEWITZ, Journ. f. Pharm. 1867. Für Pilze auch E. HERRMANN, Chem.-Ztg., *37*, 206 (1913). — 19) REINKE u. RODEWALD, Stud. üb. d. Protoplasma (1881), p. 32. Bildung bei Hefe in amidhaltigem Nährboden: P. THOMAS, Ann. Inst. Pasteur, *34*, 162 (1920).

fanden auch im Plasmodium von Fuligo septica Ameisensäure. BRUSENDORFF (1) isolierte ein Mycoderma von Bataten, welches in zuckerhaltiger Nährlösung bis zu 0,7—0,8% Ameisensäure bildet.

Da Ameisensäure in einer Unzahl von Fällen bei organischen Reaktionen und Zersetzungen organischer Materialien erhalten wird, so ist es aussichtslos, auch nur den häufigsten Fall ihrer Bildung im Organismus ohne genaue Präzisierung der Reaktionsbedingungen ausfindig zu machen. Man kann wohl vermuten, daß Ameisensäure bei Oxydationen als Vorstufe der Oxalsäure auftritt, oder daß in grünen Blättern am Lichte die in denselben allgemein vorkommende Ameisensäure eine Reduktionsstufe der Kohlensäure darstellt, doch sind solche Schlüsse nichts weniger als zwingend (2).

Bezüglich der quantitativen Ameisensäurebestimmung sei auf die Arbeiten von SCALA, FREYER und KLEIN (3) verwiesen.

Nach den Angaben von BERGMANN ist Essigsäure in ähnlicher Weise außerordentlich verbreitet, wie die Ameisensäure, und häufig mit dieser zusammen vorkommend, so in den erwähnten Früchten (Ginkgo), im Milchsafte von Bassia, wo sie nach HECKEL mit Ameisensäure zusammen ungefähr 0,5% des Materials bildet, ferner im Safte des Stammes von Sorghum saccharatum nach WILEY. Nach älteren nicht weiter bestätigten Angaben von MIRBEL (4) kommt freie Essigsäure im sauren Safte von Cicer arietinum vor. FUNKE (5) gab von der Wurzel der Inula Helenium Essigsäure an usw. In einer Reihe von Hutpilzen fand BRACONNOT Kaliumacetat, und neuere Angaben (HERRMANN) (6) zählen Essigsäure unter den bei Pilzen verbreiteten Produkten auf. Auch die Essigsäure kann in äußerst verschiedenartiger Weise aus Kohlenhydraten, Eiweißstoffen und anderen Kohlenstoffverbindungen im Stoffwechsel hervorgehen. Möglicherweise ist sie manchmal ein wirkliches Oxydationsprodukt, vom Äthylalkohol stammend. Sehr oft ist sie ein Bestandteil von aliphatischen und aromatischen Estern. Besonders Essigsäure-Bornylester wird in Sekreten oft gefunden. Essigsäure und Ameisensäure bleiben beim Ausschütteln von Fettsäuregemischen mit Benzol im Wasser, doch ist diese Trennung sehr unvollkommen (7).

Propionsäure ist bisher nur selten gefunden worden. Sie soll nach BORNTRÄGER und ZELLNER (8) in Amanita muscaria zugegen sein. Fraglich ist sie von den Früchten der Ginkgo biloba (BÉCHAMP); in den Blüten von Achillea millefolium soll sie nach KRÄMER (9) vorkommen.

n-Buttersäure wies REDTENBACHER (10) in einer Menge von 0,6% in den Früchten von Ceratonia siliqua nach. GORUP-BESANEZ (11) fand sie in alten Früchten von Sapindus saponaria und Tamarindus indica. Auch die Frucht von Brucea antidysenterica enthält nach POWER und SALWAY (12)

---

1) M. G. v. BRUSENDORFF, Zentr. Bakt., II, *23*, 10 (1909). — 2) Hingewiesen sei auf die Möglichkeit einer oxydativen Ameisensäurebildung aus Glycerin; vgl. SALKOWSKI, Ztsch. physiol. Chem., *104*, 161 (1919). — 3) A. SCALA, Chem. Zentr. (1890), II, 566. F. FREYER, Chem.-Ztg., *19*, 1184 (1895). J. KLEIN, Ber. chem. Ges., *39*, 2640 (1906). Ferner HOTTENROTH, Chem.-Ztg., *39*, 319 (1915). O. RIESSER, Ztsch. physiol. Chem., *96*, 355 (1915); Reaktion der Ameisensäure nach COMANDUCCI, Boll. Chim. Farm., *57*, p. 101 (1916): man erwärmt mit $NaHSO_3$ bis zur Gasblasenbildung und fügt nach Abkühlen Nitroprussidnatrium zu: es entsteht eine Grünfärbung. ONODERA, Ber. Inst. Ohara, *1*, 231 (1917). Bei Urtica: DOBBIN, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, *39*, 137 (1919). FLURY, Ber. dtsch. pharm. Ges., *29*, 650 (1920). — 4) BRISSEAU-MIRBEL, Elémens de Physiol., *1*, 182. — 5) FUNKE, Trommsdorffs Journ. Pharm., *18* (1810). — 6) E. HERRMANN, Chem.-Ztg., *37*, 206 (1913). — 7) Vgl. HODGSON, The Analyst, *34*, 435 (1909). — 8) BORNTRÄGER, Neu. Jahrb. Pharm., *8*, 222. ZELLNER, Monatsh. Chem., *27*, (1906). — 9) KRÄMER, Arch. Pharm. (2), *51*, 18. — 10) REDTENBACHER, Lieb. Ann., *57*, 177 (1846). — 11) GORUP-BESANEZ, Lieb. Ann., *69*, 369. — 12) POWER u. SALWAY, Pharm. Journ. *79*, 126 (1907).

etwas Buttersäure. WUNDER (1) gab Buttersäure für Anthemis nobilis an, KRÄMER (2) für Tanacetum vulgare und Arnica montana. Nach GRÜNZWEIG (3) ist in Ceratonia Isobuttersäure zugegen, ebenso in Arnica und Anthemis, und zwar als Isobutylester. HERRMANN (4) erwähnt auch für Pilze Vorkommen von Buttersäure.

Normal-Valeriansäure ist als pflanzliches Stoffwechselprodukt bisher nicht vorgefunden worden, jedoch verschiedenfach die Isovaleriansäure in Blättern, Blüten und Früchten. Angaben hierüber bei HUSEMANN und HILGER (5). Nach ROTHENBACH (6) enthalten reife Bananen den Isoamylester der Isovaleriansäure.

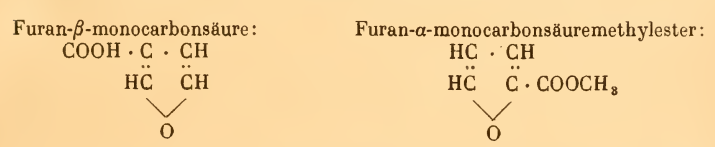
Von der Capronsäure gilt ähnliches. Caprylsäure gab BÉCHAMP von Ginkgo-Früchten an. In Oscillaria prolifica soll eine kleine Menge von fettsaurer (capronsaurer?) Magnesia vorkommen (7).

Von ungesättigten, nicht hydroxylierten Säuren kennt man endlich noch die Sorbinsäure, welche sich in den reifen und unreifen Früchten von Sorbus aucuparia findet, als natürliches pflanzliches Stoffwechselprodukt. Die älteren Forscher wie BRACONNOT, VAUQUELIN, DONOVAN (8) verwechselten häufig die im Sorbussafte reichlich vorkommende Äpfelsäure mit anderen Säuren. Die Sorbinsäure $C_6H_8O_2$ wurde erst durch HOFMANN (9) rein abgeschieden. Sie ist der einfachste Vertreter der Reihe von einbasischen aliphatischen Säuren mit zwei Doppelbindungen: $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$ und wurde bereits wiederholt synthetisch dargestellt (10). Die gleichzeitig im Vogelbeersafte anwesende Parasorbinsäure ist nach DOEBNER (11) eine lactonartige Verbindung der Form

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH : CH \\ \quad\quad\quad\quad O \text{———} CO \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \\ \quad\quad\quad O \text{—————} CO \end{array}$$

Sie geht beim Erwärmen mit Ätzkali in die isomere Sorbinsäure über.

Der Nachweis von ROGERSON (12), daß im Rindenextrakt aus Evonymus atropurpurea Furanmonocarbonsäure, und zwar wahrscheinlich freie Furan-β-monocarbonsäure sowie die Methylester der Furan-α- und β-monocarbonsäure vorkommen, ist in mehrfacher Hinsicht interessant.



Furan-β-monocarbonsäure ist eine feste Substanz, die bei 121° schmilzt, in Wasser wenig und leicht in Essigäther löslich ist; die beiden Ester sind flüssig, mit den Siedepunkten 181° und 160°. Ein Zusammenhang mit der

1) WUNDER, Journ. prakt. Chem., *64*, 499. — 2) KRÄMER, Arch. Pharm. (2), *54*, 9. — 3) GRÜNZWEIG, Lieb. Ann., *158*, 117. — 4) E. HERRMANN, Chem.-Ztg., *37*, 206 (1913). — 5) HUSEMANN u. HILGER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., *1*, 191. — 6) F. ROTHENBACH u. L. EBERLEIN, Deutsche Essigindustr., *9*, 81 (1905). — 7) TURNER, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 1402 (1916). — 8) BRACONNOT, Ann. Chim. et Phys. (2), *6*, 239 (1817). VAUQUELIN, Ebenda, 337. DONOVAN, Ebenda, (2), *1*, 281 (1816). — 9) A. W. HOFMANN, Lieb. Ann., *110*, 129 (1859). — 10) DOEBNER, Ber. chem. Ges., *33*, 2140 (1900). JAWORSKY u. REFORMATZKY, Ebenda, *35*, 3633 (1902). — 11) O. DOEBNER, Ebenda, *27*, 344 (1894). — 12) H. ROGERSON, Journ. Chem. Soc., *101*, 1040 (1912).

Oxydation von Kohlenhydraten ist nicht undenkbar, doch nicht leicht chemisch konstruierbar. Über Mekonsäure, die als cyclisches Pyronderivat aufgefaßt wird, doch vielleicht als Dihydrat der Oxyacetondioxalsäure:

$$HO_2C \cdot C(OH)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$$

anzusehen ist (1), vgl. das Kapitel Milchsaft.

§ 13.

Pflanzensäuren; Methodische Hinweise.

Der Nachweis der verschiedenen Pflanzensäuren, welche in demselben Untersuchungsmaterial gemeinsam vorkommen, ist selbst in qualitativer Hinsicht in den meisten Fällen durchaus keine leichte Aufgabe. Die Löslichkeit der einzelnen Säuren in Äther, Alkohol, Benzol usw. (Angaben hierzu lieferte Bourgoin) (2) ist kein brauchbares Mittel. Ein schon von Rose (3) 1834 studiertes wichtiges Merkmal bietet hingegen die verschiedene Löslichkeit der Kalksalze. Doch genügt auch dieses zur Trennung nicht in allen Fällen. Als Beispiel eines Trennungsganges kann das von Hilger und Cross (4) ausgearbeitete Verfahren dienen. Man teilt vorerst die Krystallisation oder Lösung in zwei Teile. Partie I wird, mit alkoholischem Kaliumacetat und ½ Volum Alkohol versetzt, mehrere Tage in der Kälte stehen gelassen. Dabei scheidet sich der allergrößte Teil der Weinsäure als Kaliumbitartrat ab. Zur Bestimmung löst Jörgensen (5) das Bitartrat in heißem Wasser und titriert mit $^1/_{10}$ n NaOH. Die titrierte Flüssigkeit wird zur Identifizierung der Weinsäure mit $CaCl_2$ gefällt und das Filtrat hiervon einige Zeit stehen gelassen; daraus soll sich Calciumtartrat abscheiden. Das Filtrat von der Bitartratausscheidung wird mit Kalkwasser bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft, wodurch oxalsaurer Kalk gefällt wird. Davon filtriert man ab, neutralisiert nun vollständig und läßt längere Zeit stehen. Es scheiden sich jetzt die Kalksalze der letzten Anteile von Weinsäure und Oxalsäure sowie citronensaurer Kalk ab. Diese Gesamtfällung wird 10 Minuten lang mit KOH gekocht, um das Tartrat zu lösen, während Oxalat und Citrat ungelöst bleiben. Das Citrat bringt man in Lösung, indem Essigsäure zugefügt wird; Oxalat bleibt ungelöst zurück. Das neutrale Filtrat vom Gesamtniederschlage kann noch Calciummalat enthalten, das man durch Zufügen von 2—3 Vol. Alkohol ausfällt. Das alkoholische Filtrat von der Malatfällung wird mit Bleiacetat gefällt, die Bleifällung in gewohnter Weise durch H_2S zerlegt und nach Entfernung des H_2S und Einengung Kupfersulfat zugefügt. Eventuell scheidet sich schwerlösliches Kupferglykolat aus. Im Filtrate des Bleiniederschlages können noch Bernsteinsäure und Milchsäure enthalten sein. Zu deren Nachweise wird man die Flüssigkeit eindampfen, mit etwas HCl versetzen und mit Äther aufnehmen. Die Ätherlösung wird eingedunstet, mit Wasser aufgenommen und qualitativ auf die beiden genannten Säuren geprüft. Die Bernsteinsäure kann man als Barytsalz bestimmen (6), die Milchsäure in der üblichen

---

1) Borsche, Ber. chem. Ges., *49*, 2538 (1916). — 2) E. Bourgoin, Ann. Chim. et Phys. (5), *13*, 400 (1878). Verteilungsquotient der Fettsäuren auf Benzol u. Wasser: Keane u. Narracott, The Analyst, *34*, 436 (1909). — 3) H. Rose, Pogg. Ann., *31*, 209 (1834). — 4) Hilger u. Cross, Landw. Vers.stat., *33*, 184 (1887). — 5) G. Jörgensen, Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mitt., *13*, 241 (1907). — 6) Bernsteinsäure u. Äpfelsäure geben mit einer Suspension von Calciumsalicylat

Weise als Zinksalz. Die Partie II der Analyse neutralisiert man mit NH_3 und dampft bis zur beginnenden Krystallisation ein. Nach nochmaliger Neutralisation setzt man 2 Vol. Alkohol zu und läßt mehrere Tage stehen. Es krystallisieren nun daraus die Ammoniumsalze von Weinsäure, Oxalsäure und Citronensäure. Diese Krystallisation (A) wird in Wasser gelöst, mit Essigsäure angesäuert und Kaliumacetat und Alkohol zugefügt. Das ausfallende Kaliumbitartrat wird nach zweitägigem Stehen abfiltriert. Das Filtrat gibt, mit $CaCl_2$ versetzt, eine Fällung von Calciumoxalat. Das Filtrat vom Oxalat wird mit Kalkwasser neutralisiert und mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt, um Calciumcitrat auszufällen.

Die Mutterlauge der Krystallisation A kann Citronensäure und Äpfelsäure enthalten. Sie wird mit Kalkwasser neutralisiert und mit Zusatz von etwas $CaCl_2$ gekocht, um Calciumcitrat zu fällen. Aus dem Filtrate dieser Citratfällung kann man Calciummalat mit überschüssigem Alkohol ausfällen. JÖRGENSEN führt die schwierige quantitative Trennung von Citronen- und Äpfelsäure in der Art aus, daß er bei ganz schwach alkalischer Reakation in Gegenwart von 28% Alkohol mit Baryt ausfällt, wobei das in Alkohol viel leichter lösliche Baryummalat vom Baryumcitrat geschieden wird. Doch wird man im günstigsten Falle nur 90% der vorhandenen Säuren bei der Bestimmung finden können.

Das von AUBERT angegebene Verfahren zur Trennung der nicht flüchtigen organischen Säuren hat, wie BERG und GERBER (**1**) dargelegt haben, mehrere Übelstände. Einmal kann eine Verwechslung der Weinsäure mit Phosphorsäure unterlaufen, indem die Kalksalze beider Säuren in Essigsäure löslich und in NH_4Cl unlöslich sind, und dann kann man nicht gleichzeitig Äpfel- und Citronensäure nachweisen. BERG und GERBER fällten den ausgepreßten filtrierten Pflanzensaft zunächst mit Bleiacetat unter Vermeidung eines Überschusses. Der Bleiniederschlag wurde gewaschen und mit SH_2 zerlegt. Das entbleite Filtrat von PbS wurde eingeengt, mit Kalkwasser bis zur leicht alkalischen Reaktion versetzt. Der hierbei entstehende Niederschlag A wurde abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen, in Wasser suspendiert und Essigsäure zugefügt. Hierbei bleibt Oxalat ungelöst. Von diesem wird abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand: 1. in einer Probe mit Hilfe der Reaktion von MOHLER (Resorcin-H_2SO_4) auf Weinsäure; 2. in einer Probe mit Molybdänsalpetersäure auf PO_4 geprüft. Das kalkwasserhaltige Filtrat vom Niederschlage A wird durch Ammoniumoxalat gefällt, vom Oxalatniederschlage abfiltriert und das Filtrat auf Citronensäure und Äpfelsäure geprüft (**2**). Zum Nachweise der Citronensäure bedienten sich die genannten Autoren der Überführung in Aceton-

---

gelinde erhitzt eine unbeständige Rosafärbung: OECHSNER DE CONINCK, Bull. Soc. chim. (4), *15*, 93 (1914). Trennung von Bernsteinsäure, Äpfelsäure u. Milchsäure im Wein: LABORDE, Compt. rend., *165*, 793 (1917).

1) BERG u. GERBER, Rev. gén. Bot., *8*, 295 (1896). Bull. Soc. Chim. (3), *15*, 1050 (1896). Löslichkeit der Erdalkalitartrate: H. CANTONI u. ZACHODER, Ebenda (3), *31*, 1121 (1904). Zum Bleiverfahren ferner J. M. ALBAHARY, Compt. rend., *144*, 1232 (1907); ferner Annal. des Falsif., *5*, 147 (1912). Weiter H. HEMPEL u. FRIEDRICH, Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mitt., *12*, 725 (1906). MUTTELET, Annal. des Falsif., *2*, 383 (1909). SPICA, Chem.-Ztg., *34*, 1141 (1910). Äpfelsäure: DUNBAR u. BACAN, Bur. Chem. U. S. Dept. Agr., Circ. 76 (1911); DUTOIT u. DUBOUX, Bull. Soc. Chim. (4), *13*, 832 (1913); E. MILLER jun., Biochem. Bull., *2*, 554 (1913). — **2**) Trennung von Äpfelsäure u. Citronensäure: BROEKSMIT, Pharm. Weekbl., *52*, 1637 (1915); *54*, 1371 (1917). Eine optische Methode zur Bestimmung von Äpfelsäure u. Weinsäure in derselben Lösung: J. WILLIAMS, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 693 (1918).

dicarbonsäure mit Erwärmen mit H_2SO_4. Sie fügten zur Untersuchungsprobe das 5—6fache Gewicht 66%iger H_2SO_4 hinzu und erwärmten 1—1½ Stunde auf 50—60°. Nach dem Abkühlen wurde vorsichtig mit dem 5—6fachen Volum Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wurde mit Wasser aufgenommen und in zwei Portionen geteilt. Die eine Probe wurde mit $FeCl_3$ versetzt (violettrote Reaktion), die andere diente zur Reaktion nach LEGAL. Die Äpfelsäure konnte nach der von A. BERG angegebenen Reaktion erkannt werden: Gelbfärbung mit 2 Tropfen $FeCl_3$ und 2 Tropfen HCl. Diese Reaktion geben aber Weinsäure und Citronensäure gleichfalls. Behandelt man aber die Ammoniumsalze dieser Säuren mit 95%igem Alkohol oder die festen Säuren mit alkoholischem NH_3, so geht nur das Malat in Lösung, während Citrat und Tartrat zurückbleiben. Mit dem Rückstande dieser Alkohollösung kann die BERGsche Probe auf Äpfelsäure angestellt werden. BERG und GERBER fanden auf diese Weise, daß Mesembryanthemum crystallinum viel Citronensäure, Oxalsäure, Äpfelsäure und Phosphorsäure enthält. M. edule führt Citronensäure und Äpfelsäure, aber keine Oxalsäure. M. linguiforme enthält reichlich Äpfelsäure, aber wenig von anderen Säuren. In M. perfoliatum herrscht Citronensäure vor. Demnach ist die Angabe von AUBERT, wonach Oxalsäure die einzige Säure der Mesembryanthemen sei, nicht richtig.

Über die erwähnte BERGsche Reaktion sind Angaben von ROSENTHALER (1) zu vergleichen, wonach man mittels $FeCl_3$ auch Weinsäure, Oxalsäure und Citronensäure unterscheiden kann. LINDET (2) benutzte zur Unterscheidung und Trennung der Citronen- und Äpfelsäure die Chinin- und Cinchoninsalze. Chinin fällt in methylalkoholischer Lösung die Citronensäure als schwerlösliches saures Citrat, doch wird die Unlöslichkeit durch Gegenwart von Äpfelsäure merklich herabgesetzt. Cinchonin fällt ganz analog in methylalkoholischer Lösung zuerst die Äpfelsäure. Weinsäure und Citronensäure unterscheiden sich auch durch das ungleiche Reduktionsvermögen, welches bei Weinsäure viel stärker ausgeprägt ist (SALZER) (3). Nach BAU (4) lassen sich Oxalsäure und Weinsäure unter Hinzufügen von Borsäure mittels Kalkessigmischung trennen. MITCHELL (5) schlug vor, Ammoniumvanadat bei der qualitativen Analyse auf Pflanzensäuren zu benutzen; doch steht dem wohl meist die Gegenwart anderweitiger stark reduzierender Pflanzenstoffe im Wege. Kongorot bläuen, wie schon WURSTER (6) fand, alle Pflanzensäuren, und auf Indikatoren beruhende Unterscheidungen sind bei ihnen nicht bekannt.

Wie man sieht, sind die Methoden großenteils noch nicht hinreichend durchgearbeitet und streng quantitative Verfahren fehlen noch fast ganz.

§ 14.

Einige biochemische Verhältnisse der Pflanzensäuren.

Die Ansicht von LIEBIG, daß die organischen Säuren Zwischenstufen der photosynthetischen Zuckerbildung aus CO_2 seien, hat sich im Laufe der

---

1) L. ROSENTHALER, Arch. Pharm., *241*, 479 (1903). — 2) L. LINDET, Compt. rend., *122*, 1135 (1896). — 3) SALZER, Chem. Zentr. (1888), II, 1244. — 4) A. BAU, Chem.-Ztg., *42*, 425 (1918); Woch.schr. Brau., *36*, 285 u. 293 (1919). — 5) MITCHELL, Biochem. Zentr. (1903), Ref. 1804. — 6) WURSTER, Zentr. Physiol., *1*, 240.

Zeit immer weniger haltbar gezeigt, und schon 1867 hob HOLZNER hervor, daß man zugunsten der genannten Anschauung nur die eine Tatsache anzuführen vermöge, daß Früchte während ihrer Reifung an Säure abnehmen und an Zuckergehalt zunehmen. Doch lassen sich diese Verhältnisse auf anderem Wege besser erklären, so daß in neuerer Zeit Stimmen zugunsten der Theorie von LIEBIG nur ganz vereinzelt abgegeben worden sind, wie von BRUNNER und CHUARD (1) und wenigen anderen Forschern. Ich halte auch die letzten Bemühungen seitens BAUR (2), LIEBIGS Auffassung zu stützen, für nicht erfolgreich. Noch immer ist die Theorie vorzuziehen, daß man die Pflanzensäuren eher als Oxydationsprodukte, und zwar vor allem der Zuckerarten, anzusehen hat.

Überlegungen bezüglich eines solchen Zusammenhanges zwischen Säuren und Kohlenhydraten findet man u. a. schon bei C. KRAUS (3), doch ist unter den Begründern dieser Meinung in erster Linie A. MAYER zu nennen, auf dessen Arbeiten bereits mehrfach eingegangen worden ist. Unter den weiteren Forschungen auf diesem Gebiete waren die Arbeiten von DE VRIES über die nächtliche Säurebildung der Succulenten und die Untersuchungen von GR. KRAUS (4) über die Acidität des Zellsaftes von Wichtigkeit. KRAUS fand bei grünen Landpflanzen allgemein die Laubblätter am reichsten an freier Säure, die Wurzeln viel säureärmer. An der geringeren Acidität der Wurzeln ist die Aufnahme der Mineralstoffe aus dem Boden nicht beteiligt, da auch in destilliertem Wasser erzogene Keimlinge ein analoges Verhalten zeigen (5). Die Rinde des Stengels enthält mehr Säure als das Mark. In geotropisch gekrümmten Sprossen ist die Unterseite zuckerreicher und säureärmer als die Oberseite. In wachsenden Sprossen nimmt der Säuregehalt von oben nach unten zu ab, während der Zuckergehalt wächst. Junge Blätter und junge Dahliaknollen sind nach KRAUS relativ säurereicher und zuckerärmer als ältere Organe. Diese Untersuchungen wurden später noch erweitert von ASTRUC (6) und von CHARABOT (7). Im allgemeinen haben diese ausführlichen analytischen Arbeiten die Resultate von KRAUS bestätigt, und man darf annehmen, daß die am lebhaftesten wachsenden Organe am meisten Säure produzieren. ASTRUC gab sogar eine Koinzidenz des Wachstumsmaximums von Blattorganen mit dem Säuremaximum an; in Blüten nahm der Säuregehalt vom Knospenzustand bis zur völligen Entfaltung ab. Allerdings wurde die Rolle der organischen Säuren nicht getrennt von inorganischen Säuren behandelt, sondern nur die Gesamtacidität, so daß den Rückschlüssen aus diesen Ergebnissen auf die organischen Säuren immerhin eine gewisse Unsicherheit anhaftet. Dunkelpflanzen können nach KRAUS stärker sauren, aber auch weniger sauren Gewebesaft besitzen als Lichtpflanzen; dies wechselt. An das Licht gebrachte Dunkelpflanzen sah KRAUS zunächst säureärmer werden, sodann trat Säurevermehrung ein. Untersuchungen von P. LANGE (8) haben ergeben, daß der Zellsaft von Laubblättern anscheinend regelmäßig nachts größere Acidität zeigt, welche dann tagsüber abnimmt. Von derselben Kalilösung waren zur Neutralisation von 1 ccm Gewebesaft erforderlich bei:

---

1) BRUNNER u. CHUARD, Ber. chem. Ges., *19*, 595 (1886). Hierzu C. NEUBERG, Ergebn. d. Physiol., *3*, I, 423 (1904). — 2) E. BAUR, Die Naturwissenschaften, *1*, 474 (1913). — 3) C. KRAUS, Neu. Repert. Pharm., *22*, 273 (1873). — 4) GR. KRAUS, Abhandl. Nat.forsch. Ges. Halle, *16* (1884). — 5) Vgl. auch W. F. SUTHERST, Chem. News, *93*, 131 (1906). — 6) A. ASTRUC, Compt. rend., *133*, 491 (1902); Rech. sur l'acid. vég., Paris 1903 (Thèse). — 7) E. CHARABOT u. HÉBERT, Compt. rend., *136*, 1009 (1903). — 8) P. LANGE, Dissert. Halle (1886).

	Nachtblätter	Tagblätter
Gasteria angulata	0,8 ccm KOH	0,6 ccm KOH
Aloe arborescens	2,2 ,, ,,	1,7 ,, ,,
Gloxinia hybrida	1,8 ,, ,,	1,5 ,, ,,
Lonicera tatarica	0,8 ,, ,,	0,5 ,, ,,
Ricinus communis	0,9 ,, ,,	0,6 ,, ,,
Oxalis acetosella	1,7 ,, ,,	1,0 ,, ,,
Rumex acetosa	1,4 ,, ,,	0,6 ,, ,,
Vitis vinifera	1,0 ,, ,,	0,5 ,, ,,
Philadelphus coronarius . .	1,4 ,, ,,	1,0 ,, ,,
Nephrodium Filix mas . . .	1,2 ,, ,,	0,9 ,, ,,

Eine besonders wertvolle Illustration erfuhren diese Verhältnisse durch die Untersuchungen von WARBURG (1) über die Säurespeicherung der succulenten Blätter im Dunkeln, den Säurezerfall in solchen Blättern am Lichte und dessen Beziehungen zur CO_2-Lieferung und CO_2-Assimilation, worauf bereits früher (Bd. I, p. 525) ausführlich hingewiesen worden ist. WARBURGS Resultate lassen kaum eine andere Deutung zu, als daß ein Teil des tagsüber gebildeten Zuckers in der Nacht zu Säure oxydiert wird, welche sich im Dunkeln anhäuft und am folgenden Tage unter dem begünstigenden Einflusse des Lichtes und der Sonnenwärme zu CO_2 und H_2O weiter verbrannt wird. Diese CO_2 dient nun neuerlich als Material zur photosynthetischen Zuckerbildung im Chlorophyllapparate.

KRAUS erklärte diese Säuren für Nebenprodukte der Atmung und meinte, sie seien wahrscheinlich Spaltungsprodukte von Eiweißstoffen, doch sei mit Kohlenhydraten unleugbar eine Korrelation vorhanden. Wir werden mit MAYER (2) die Säuren treffender als „Zwischenprodukte der Atmung“ auffassen und auch mehr als eine Korrelation zwischen Säuren und Zucker annehmen dürfen. Der MAYER-KRAUSschen Theorie wird nur in der einen Hinsicht nicht zu folgen sein, als dieselbe annimmt, daß die Sauerstoffausscheidung der Crassulaceen im Lichte als das zweite Stadium des „allgemeinen Assimilationsprozesses“ aufzufassen sei, wobei die Äpfelsäure an Stelle der Kohlensäure zu Zucker verarbeitet wird. So wahrscheinlich es ist, daß bei den Succulenten und in vielen anderen Fällen der Zucker als dasjenige Material zu gelten hat, aus dem die Säuren entstehen, so dürfen wir doch eine gewisse Reserve nicht außer acht lassen, da wir sicher wissen, daß z. B. Schimmelpilze große Mengen von Oxalsäure aus Aminosäuren, die ihnen als C- und N-Quelle zur Verfügung stehen, zu bilden imstande sind. Es ist jedenfalls dringend nötig, auch für Blütenpflanzen zu entscheiden, welcher Teil der gebildeten Säuren bei Gegenwart reichlicher Zuckermengen aus Aminosäuren gebildet werden kann oder gebildet werden muß. Darüber ist bisher nichts bekannt, und es muß auch noch ferneren Untersuchungen überlassen bleiben zu entscheiden, welche Verkettung bei der durch BENECKE beobachteten Förderung der Oxalsäurebildung durch Nitrate anzunehmen ist. Daß aber eine dauernde Zertrümmerung von Eiweißmolekülen im Atmungsprozesse etwas unumgänglich notwendiges ist, wie z. B. KOHL und PALLADIN (3) annahmen, hat bereits PFEFFER als eine ganz entbehrliche Vorstellung hingestellt. Und wenn selbst die Aminosäuren bei der Säure-

1) O. WARBURG, Unters. bot. Inst. Tübingen, *2*, 53 (1886). — 2) A. MAYER, Landw. Vers.stat., *34*, 127 (1887). — 3) KOHL, Kalksalze u. Kieselsäure (1889), p. 310. PALLADIN, Ber. bot. Ges., *5*, 325 (1887). Einfl. d. Sauerstoffes auf den Zerfall der Eiweißstoffe (1889). Bot. Zentr., *41*, 373 (1890).

produktion eine viel bedeutsamere Rolle spielen sollten als wir derzeit ahnen, würden wir demnach kein Recht haben, ausschließlich die Eiweißstoffe und Eiweißspaltung als das Substrat der Atmung hinzustellen, wenngleich auf Kosten von Eiweißstoffen allein die Atmung bei Bacterien und Schimmelpilzen ohne Zweifel unterhalten werden kann.

Auch in den Untersuchungen von PURIEWITSCH (1) kann man eine Reihe von Tatsachen finden, welche eine unvollständige Oxydation von Kohlenhydraten als die Hauptquelle der Entstehung von Pflanzensäuren ansehen lassen. Dieser Forscher hat u. a. gezeigt, daß die Größe des Atmungsquotienten mit Überhandnehmen des Säurezerfalles steigt, und bei Steigerung der Säureproduktion herabgesetzt wird. Wenig Beachtung hat bisher die Bildung organischer Säuren beim Keimungsprozeß von Samen gefunden, wo sich möglicherweise bemerkenswerte Ergebnisse erzielen ließen (2).

DEMOUSSY (3) macht darauf aufmerksam, daß der beim Auspressen von fleischigen Früchten sich zuerst entleerende Saft eine andere Zusammensetzung hat als der letzte Preßsaft. Auch beim Kochen werden manche Früchte saurer als in rohem Zustand. Vielleicht spielt hier eine differente Adsorption für Zucker und Säure mit.

In biologischer Hinsicht wurde die größere Ansammlung von Säure auch mit der vermehrten Resistenz gegen Parasiten in Zusammenhang gebracht, z. B. bei den amerikanischen Reben (4).

Als besonders wichtiges Beispiel der Bildung und des Konsums von organischen Säuren im Pflanzenorganismus sei der Säureumsatz in reifenden Früchten einer eingehenderen Diskussion unterzogen.

Aus der mehrfach erwähnten Arbeit von WARBURG geht hervor, daß wir die an succulenten Blättern gewonnenen leitenden Ideen ungezwungen auch auf die Bedeutung der Säuren im Stoffwechsel der Früchte übertragen können. Dies würde sagen, daß wir auch hier die Säuren als Oxydationsprodukte des Zuckers zu deuten hätten, und daß die Säureabnahme beim Reifen als eine Folge des mit Beendigung des Entwicklungsganges des Organs eintretenden Abfalles der Atmungsintensität anzusehen ist, so daß der Weiterzerfall der Säuren zu CO_2 und H_2O die Neubildung der Säuren zu übersteigen beginnt und die starke Zuckeranhäufung in den Vordergrund tritt.

Bei WARBURG finden wir eine Schilderung der geschichtlichen Entwicklung dieses interessanten Problems. Die ältesten Ansichten der Chemiker über den Stoffwechsel reifender Früchte sind bei SENEBIER (5) zusammengestellt. SENEBIER war der Ansicht, daß der Fruchtstiel die Stoffe des Fruchtsaftes bereite. Die exakten Versuche nehmen von SAUSSURE (6) ihren Anfang, welcher zeigte, daß grüne Früchte so wie die Blätter im Sonnenlichte CO_2 assimilieren; BÉRARD (7) erhob dagegen unbegründete Einwendungen und sprach sich dahin aus, daß die Säuren in reifenden Früchten keine wirkliche Abnahme aufweisen, sondern ihr Geschmack nur durch die Zunahme an Zucker gemildert würde. FRÉMY (8) zeigte, daß Früchte Sauerstoffatmung besitzen; mit der Reife würde die Säure der Früchte nach FRÉMY durch Basen neutralisiert. Diese älteren durch zahlreiche Analysen

1) K. PURIEWITSCH, Bot. Zentr., *58*, 368 (1894). — 2) Hierüber WINDISCH u. DIETRICH, Woch.schr. f. Brau., *35*, 159 (1918). H. LÜERS, Biochem. Ztsch., *104*, 30 (1920). — 3) DEMOUSSY, Compt. rend., *161*, 443 (1915). — 4) R. AVERNA-SACCÀ, Staz. Sper. Agr. Ital., *43*, 185 (1910). LOPRIORE, Ann. R. Scuola sup. Agricolt. Portici, *12*, 267 (1914). — 5) SENEBIER, Physiol. vég., *5*, 5 u. 14 (1800). — 6) SAUSSURE, Rech. chim. (1804), p. 57, 110 u. 129; Mém. Soc. Genève, I, 245. COUVERCHEL, Ann. Chim. et Phys. (2), *46*, 147 (1831). — 7) BÉRARD, Ebenda (2), *16*, 152 (1821). — 8) FRÉMY, Compt. rend., *19*, 784 (1844); Ann. Chim. et Phys. (3), *24*, 1 (1848).

illustrierten Untersuchungen finden sich bei MULDER (1) behandelt. In neuerer Zeit wurde für abgetrennte Früchte gezeigt, daß auch diese eine Abnahme an Säure aufweisen (BEYER) 2) und daß zugleich eine relative Zuckerzunahme erfolgt (PFEIFFER) (3). Man schloß daraus vielfach auf einen Übergang der Säuren in Zucker. Doch hatte schon PASTEUR (4) darauf aufmerksam gemacht, daß Säureabnahme und Zuckeranreicherung nicht parallel zu gehen brauchen, und FAMINTZIN (5) hatte Fälle angeführt, in denen sowohl Säure als Zucker bis zum Ende der Reife zunehmen. Andererseits ging aus Untersuchungen von HILGER (6) hervor, daß bis zur Reife Zunahme von Zucker und Säureabnahme nebeneinander hergehen können. Derselbe Prozeß erstreckt sich auch auf die sogenannte Nachreife. OTTO (7) fand, daß frische Früchte von Prunus spinosa 9,175% Äpfelsäure enthielten, überreife aber nur 6,565%. Das Tannin nahm gleichzeitig auch ab. Auch Mespilus zeigt ausgesprochene Säurezehrung, weniger Cydonia japonica. Nach PRINSEN-GEERLIGS (8) zeigen tropische Früchte wie Banane, Mango, Tamarinde und Achras sapota sehr starke Atmung in der Nachreife und großen Verbrauch von Stärke und Saccharose. Die Citronensäure der Mangofrucht verschwindet ganz. Während nun manche Forscher wie BRUNNER und MERCADANTE (9) an der LIEBIGschen Theorie über die Pflanzensäuren und deren Beziehung zum Zucker festhielten, machte NEUBAUER (10) 1875 darauf aufmerksam, daß der Übergang von Fruchtsäuren in Zucker aus chemischen Gründen unwahrscheinlich sei. Das allmähliche Verschwinden der Säuren beim Reifen der Weinbeeren wollte NEUBAUER vielmehr durch Neutralisation durch Mineralstoffe, namentlich durch das stetig zunehmende Kali erklären. NEUBAUER fand, daß das Knicken des Traubenstieles und die damit zusammenhängende Unterbrechung der Stoffzufuhr aus dem Pflanzenstocke das Süßwerden der Beeren verhindert. Die Säure nimmt stark zu, ohne daß ein Nachreifungsprozeß wie bei Kernobst erfolgt. Diese Versuche, die eine starke Erschütterung der LIEBIGschen Ansicht zu bedeuten schienen, sind allerdings in der Folge modifiziert worden. Einmal ergab es sich, daß unter normalen Verhältnissen bei Vitis nicht nur eine Neutralisation der Säuren unterläuft, sondern daß die Säure wirklich abnimmt, während der Zuckergehalt konstant bleibt (11). Man kann die Zufuhr der inorganischen Stoffe unterbrechen und so eine Bindung der Säuren durch Alkali unmöglich machen, ohne die Verminderung des Säuregehaltes in reifenden Weinbeeren aufhalten zu können (POLLACCI, MACH, PORTELE) (12). Später wurde durch MÜLLER-THURGAU (13) nach-

1) MULDER, Versuch. ein. allg. physiol. Chem. (1844), p. 865. — 2) BEYER, Landw. Vers.stat., *7*, 353 (1864). — 3) PFEIFFER, Ann. Önol., *5*, 271 (1875). — 4) PASTEUR, Études sur le vin (1866). — 5) FAMINTZIN, Annal. Önol., *2* (1872). — 6) HILGER, Landw. Vers.stat. (1874), p. 245. — 7) R. OTTO u. KOOPER, Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mitt., *19*, 10 u. 328 (1910). — 8) H. C. PRINSEN-GEERLIGS, Kgl. Akad. Amsterdam, 30. Mai 1908. Über Nachreifung auch ECKERSON, Bot. Gaz., *55*, 286 (1913). — 9) H. BRUNNER, Bull. Soc. Vaudoise Sci. Nat., *13*, 341 (1875). Justs Jahresber. (1875), 831. MERCADANTE, Ber. chem. Ges. (1875), p. 822. Früher auch NESSLER, Der Wein (1860), p. 3. — 10) C. NEUBAUER, Ann. Önol., *5*, 343 (1875). — 11) z. B. E. MACH, Ebenda, *6*, 409 (1877). C. PORTELE, Biedermanns Zentr. Agrik.Chem. (1879), p. 758. BARAGIOLA u. GODET, Landw. Jahrb., *47*, 249 (1914). MAC HARGUE, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 718 (1916). PANTANELLI, Staz. Sper. Agric. Ital., *48*, 783 (1915). Für Tomate: SETTIMJ, Arch. farm. sper., *24*, 345 (1917). — 12) E. POLLACCI, Biedermanns Zentr. Agr. Chem. (1878), p. 772. MACH, PORTELE, l. c. — 13) MÜLLER-THURGAU, Ann. Önol., *8*, 242 (1880). Einfluß d. Belaub. d. Weinstockes auf d. Reifung d. Trauben. Weinbaukongreß Dürckheim (1882). ALESSANDRI, Justs Jahresber. (1881), I, 53), scheint eine Beziehung zwischen der Stärke in unreifen Früchten und dem Zucker reifer Früchte kaum erwiesen zu haben.

gewiesen, daß die in den reifen Weinbeeren vorhandene Zuckermenge nicht allein durch eine Umwandlung der in den Chloroplasten der Frucht enthaltenen Stärke entstehen kann, und daß es nicht allein die Assimilationstätigkeit der Früchte ist, welche den Zucker derselben erzeugt, sondern daß das Material aus den Blättern durch deren Chlorophylltätigkeit geliefert wird.

Da bei den Kernobstarten selbst in abgetrenntem Zustande die Säureabnahme und Zuckerzunahme viel rapider verläuft als bei Vitis, so ist es begreiflich, daß sich noch bis in die neuere Zeit die Meinung vertreten findet, daß Säuren in Zucker umgebildet werden (1). Jedoch lehrte auch hier die eingehende Überlegung, daß die bei der normalen Reife verschwindende Säure unmöglich ausreichen kann, um die Zuckervermehrung zu verursachen. Man stellte auch fest, daß während der Nachreife der Zuckergehalt fast konstant bleibt und nur zuletzt etwas sinkt, während der Säuregehalt stark abnimmt. Auch nimmt die Fructose im Verhältnis zur Glucose bei der Zuckeranhäufung stärker zu (MACH und KURMANN, MACH und PORTELE, l. c.). Bezüglich des Schicksals der im Reifeprozesse verschwindenden Säuremengen äußerte sich bereits DRAGGENDORFF (2), allerdings ohne strenge Beweise, dahin, daß sie bei der Atmung des Apfels verbraucht würden. Für Vitisbeeren stellten SAINT PIERRE und MAGNIEN (3) dieselbe Anschauung etwa gleichzeitig auf. Ringelung des Fruchtzweiges hat, wie bekannt, im ganzen den Effekt einer Reifungsbeschleunigung. Beim Pfirsich wurde gefunden, daß dieser Eingriff eine Zuckerverminderung zur Folge hat, während die Gesamtsäuremenge normal ist (4). Man kann auch dies als eine Folge der Zuckerzuleitungsunterbrechung aus den Blättern deuten. Die rotgefärbten Stellen von Äpfeln und Birnen wurden zuckerreicher und säureärmer gefunden als die grünen, wie schon der Anthocyaningehalt vermuten läßt (5). Doch darf man daraus nicht schließen, daß die Säurebildung bei starker Beleuchtung eine schwächere ist. Im Gegenteil wurde von mehreren Seiten angegeben, daß bei schwacher Beleuchtung viel weniger Säure entsteht als bei intensiver Besonnung (6).

Das Beispiel der Succulenten kann zu dem Gedanken Anlaß geben, daß die bei dem Säureverbrauche der Früchte gebildete Kohlensäure neuerdings solange die Früchte assimilatorisch tätig sind, in der Zuckersynthese der Chloroplasten verwendet wird und überhaupt nicht zur Abscheidung gelangt. Der Gaswechsel reifender Früchte bedarf überhaupt noch einer eingehenden Untersuchung, welche auch die hier vertretene Ansicht über Entstehung und Bedeutung der Säuren an einer größeren Reihe geeigneter Objekte kritisch zu prüfen hätte. Vorarbeiten hierzu hat GERBER (7) geliefert, welcher fand, daß zuckerhaltige fleischige Früchte während des Reifungsvorganges manchmal ein Verhältnis der CO_2-Produktion zum Sauerstoffkonsum zeigen, worin die erstere bedeutend überwiegt, CO_2/O_2 also größer als 1 ist, was einem Verbrauche von Säuren im Atmungsprozesse entsprechen würde. Da bei der Alkoholgärung die Relation CO_2/O_2 gleichfalls 1 weit übersteigt, so schlug GERBER vor, in dem Falle der Veratmung von Säuren von einem „Säurequotienten", im Gegensatze zum „Gärungs-

---

1) z. B. TSCHAPLOWITZ, Biedermanns Zentr. Agr.Chem. (1879), p. 472. — 2) DRAGGENDORFF, Justs Jahresber. (1878), I, 597. — 3) C. SAINT-PIERRE u. L. MAGNIEN, Compt. rend., *86*, 491 (1878). — 4) F. CALZOLARI u. MANARESI, Staz. Sper. Agr. Ital., *42*, 233 (1909). — 5) G. RIVIÈRE u. BAILHACHE, Journ. Soc. Nat. Hort. Franc. (4), *9*, 627 (1908). — 6) Dieselben, Ebenda (4), *9*, 125 u. 284 (1908). W. LUBIMENKO, Compt. rend., *147*, 1326 (1908). — 7) C. GERBER, Ebenda, *124*, 1160 (1897).

quotienten“ zu sprechen. Zahlreiche Detailfragen bezüglich des Kohlenhydratstoffwechsels der reifenden und reifen Früchte konnten hier unmöglich behandelt werden, und es muß bezüglich derselben auf die einschlägige agrikulturchemische Literatur verwiesen werden.

Im nachfolgenden möge nur eine Auswahl analytischer Daten über die Verhältnisse der Säuren in Früchten ihren Platz finden. Zunächst Daten von JOHANSON (1) über die Reifung der Früchte von Pirus salicifolia und von KEIM (2) über Prunus avium.

Trockene Früchte von Pirus salicifolia enthielten in Prozenten an Äpfelsäure: am 15. Juli 0,06; am 30. Juli 0,34; am 14. August 0,85; am 28. August 0,78; am 14. September 1,11; am 28. September 0,67; am 12. Oktober 0,79%. Dabei stieg der Zuckergehalt von 1,32—11,31% an.

Früchte von Prunus avium waren am

	Trockensubstanz	Gesamtsäure
15. Mai: grün, erbsengroß . .	11,12%	0,213%
21. Mai: wenig größer	16,27%	0,310%
28. Mai: größer, gefärbt . . .	17,87%	0,412%
19. Juni: annähernd reif . . .	16,35%	0,421%
19. Juni: vollreif	18,78%	0,462%

Der Zuckergehalt stieg während dieser Zeit von 2,93—10,26%.

Auf die Reifung von Orangen beziehen sich Untersuchungen von BIGELOW und GORE, SCURTI und DE PLATO, sowie von MC DERMOTT (3). Auch hier geht der Säuregehalt bei der Reifung sehr stark zurück, während der Zuckergehalt anwächst. Nach MC DERMOTT nimmt der Saftgehalt von Florida-Orangen von 38—50% zu. Dabei erniedrigt sich der Säuregehalt von 3,2—0,93%. Der Quotient Zucker: Säure wächst von 1,3—5,1.

Aus den Analysen von Vacciniumfrüchten von OMEIS (4) und OELZE (5) seien die auf Vaccinium Myrtillus durch den erstgenannten Autor ermittelten Werte angeführt: Es waren am

	Trockensubstanz	Acidität
9. Juni: Beeren grün	17,45%	0,65%
25. Juni: Beginn der Rötung .	23,13%	1,62%
25. Juni: rote Beeren		1,82%
7. Juli: Übergang in Blau . .	20,53%	1,58%
12. Juli: blaureife Beeren . .	16,50%	1,07%

Der Gehalt an Invertzucker erhöhte sich von 0,02 bis auf 5,06%.

Von reifen Früchten sind besonders Äpfel und Birnen viel analysiert worden. TRUELLE, MACH und PORTELE, OTTO und andere Chemiker (6) untersuchten zahlreiche Apfelsorten. TRUELLE fand von den untersuchten französischen Apfelsorten „Calville de Maussion“ am säurereichsten mit einer Acidität von 2,274% H_2SO_4. Manche andere Sorten, wie „Fenouillet

---

1) E. JOHANSON, Apoth.-Ztg., *6*, 369 (1891). — 2) W. KEIM, Ztsch. analyt. Chem. (1891), p. 401. — 3) W. D. BIGELOW u. GORE, Journ. Amer. Chem. Soc., *29*, 767 (1907). SCURTI u. DE PLATO, Staz. Sper. Agr. Ital., *41*, 435 (1908). F. A. MC DERMOTT, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 834 (1913). — 4) TH. OMEIS, Justs Jahresber. (1889), I, 30. — 5) F. OELZE, Ebenda (1890), I, 89. — 6) A. TRUELLE, Bull. Soc. Chim., *27*, 398 (1877). Biedermanns Zentr., *7*, 548 (1878). MACH u. PORTELE, Landw. Vers.stat., *41*, 203 (1892). R. OTTO, Gartenflora, *48*, 240 (1899); *50*, 259 u. 318 (1901). Chem. Zentr., 1901, II, 553. BROWNE jun., Journ. Amer. Chem. Soc., *23*, 869 (1901).

gris" waren ganz säurefrei. Birnen sind im Vergleiche zum Apfel sehr arm an Säure.

Die Reifung des Pfirsichs wurde durch BIGELOW und GORE (1) verfolgt.

Über die Reifung von Cucurbitaceenfrüchten sind Analysen von LECLERC DU SABLON (2) vorhanden.

Von Fruchtsaftanalysen sei folgende Auswahl angeführt. Nach LÜHRIG (3) findet sich in 100 ccm Saft an freier Säure als Äpfelsäure in Rechnung gestellt im Mittel:

bei Ribes rubrum	2,533 g	bei Vaccinium Myrtillus .	1,099 g
„ „ nigrum	3,765 g	„ Rubus idaeus	1,764 g
„ Prunus avium . . .	0,5394 g	„ „ „fruticosus" . .	1,251 g

Doch wäre es richtiger, die Säure als Citronensäure in Rechnung zu stellen, da nach KUNZ und ADAM (4) dort, wo beide Säuren vorkommen, sehr häufig die Citronensäure überwiegt. So herrscht im Himbeersaft Citronensäure entschieden vor (5). Nach LÜHRIG, BOHRISCH und HEPNER (6) enthält der Saft aus Himbeeren im Mittel 1,642 g Citronensäure pro 100 ccm, von Heidelbeeren 1,161 g, von Johannisbeeren 2,548%.

ALBAHARY (7) gibt folgende Analysenzahlen. Er fand in den Früchten von:

Citrus Limonum	7,154	bis	9,27	Citronensäure
„ Limetta	6,605	„	7,68	
Pirus Malus	0,39	„	1,64	Citronen- und Äpfelsäure, davon
	0,19	„	1,10	Äpfelsäure
„ communis	Spur	„	0,58	Citronen- und Äpfelsäure, davon
	0,13	„	0,25	Äpfelsäure
Prunus domestica	0,73	„	0,95	Citronen- und Äpfelsäure
„ insititia	0,27	„	1,33	„ „ „
„ Reineclaude . . .	0,86	„	0,96	„ „ „
„ Mirabellen . . .	0,49	„	0,58	„ „ „
Amygdalus persica . . .	0,61	„	1,10	
Prunus armeniaca . . .	0,75	„	1,80	
„ avium	0,32	„	0,58	
„ Cerasus	0,35	„	1,86	
Vitis vinifera	0,49	„	1,36	
Fragaria vesca	0,52	„	1,65	„ „ „ davon
	1,05	„	1,18	Citronensäure
Rubus idaeus	1,07	„	1,98	Citronen- und Äpfelsäure
„ „fruticosus" . . .	0,19	„	1,86	
Ribes Grossularia	1,03	„	2,40	
„ rubrum	1,84	„	2,53	davon
	0,64	„	1,02	Citronensäure

1) W. D. BIGELOW u. GORE, Journ. Amer. Chem. Soc., *27*, 915 (1905). — 2) LECLERC DU SABLON, Compt. rend., *140*, 320 (1905). — 3) H. LÜHRIG, Ztsch. Unters. Nahr. u. Gen.mitt., *10*, 714 (1905). — 4) R. KUNZ u. ADAM, Ztsch. österr. Apoth.-Ver., *44*, 243 (1906). — 5) Vgl. R. KAYSER, Ztsch. öff. Chem., *12*, 155 (1906). BEYTHIEN u. WATERS, Ztsch. Unters. Nahr. u. Gen.mitt., *10*, 726 (1905). — 6) H. LÜHRIG, BOHRISCH u. HEPNER, Pharm. Zentr.Halle, *48*, 841 (1907). — 7) J. M. ALBAHARY, Ann. des Falsif., *5*, 147 (1912). Pflaumen-Analysen bei RADULESCO, Ebenda, *8*, 417 (1915). Apfel: ¦EOFF jun., Journ. Ind. and Eng. Chem., *9*, 587 (1917).

Johannisbeere, weiß . .		2,20 Citronensäure
„ schwarz .		3,50 „
Citronensaft	7,684 bis	7,782 „
Brombeersaft		2,685 „
Vaccinium Myrtillus . .	2,44 „	2,80 Citronen- und Äpfelsäure, davon
	1,0 „	1,20 Citronensäure
„ vitis idaea . .		1,40 Citronen- und Äpfelsäure.

Doch ist beim Vergleiche der Analysen von KUNZ und ADAM und von MUTTELET (1) manches in diesen Angaben bezüglich des Vorkommens von Äpfelsäure kontrovers. So dürfte in Kirschen und Pflaumen gar keine Citronensäure vorkommen, sondern nur Äpfelsäure; in Kirschen auf 100 ccm Saft 0,82—1,61 g Äpfelsäure. Im allgemeinen ist der reiche Gehalt an Äpfelsäure für die Rosaceenfrüchte charakteristisch. In Hagebutten fand WITTMANN (2) 3,06—3,64% Gesamtsäure als Äpfelsäure berechnet. Nach BORNTRÄGER (3) ist auch in Sorbus domestica und Mespilus germanica Äpfelsäure herrschend. Eriobotrya japonica soll Äpfelsäure und Citronensäure führen, und die letztere schwindet beim Reifen ganz. Für Crataegusfrüchte findet sich Weinsäure und Citronensäure angegeben (4). Nach den erwähnten neuen Analysen ist die Scheinfrucht von Fragaria frei von Äpfelsäure und führt nur 1,05—1,18 Citronensäure. PARIS (5) hatte beide Säuren angegeben. Ebenso dürfte Äpfelsäure in Pfirsich, Himbeeren und Brombeeren fehlen. Die Früchte von Berberis vulgaris führen nach LENSSEN (6) 6,62% freie Säure als Äpfelsäure berechnet. Im Safte von unreifen Morusfrüchten fanden WRIGHT und PATTERSON (7) pro Liter 26,83 g Citronensäure. Fraglich erscheint mir das Vorkommen von Weinsäure neben Oxalsäure in den Beeren von Smilacina racemosa und bifolia (8). Die Früchte von Caulophyllum thalictroides sollen Citronensäure und Weinsäure, jene von Cornus sericea Kaliumbitartrat und Bioxalat führen (9). GORTER (10) fand Citronensäure in Form des Magnesium- und Kalksalzes im Liberiakaffee; das Fruchtmus der Tamarinde enthält Weinsäure (11), jenes von Cassia fistula Citronensäure (12); die Frucht der Adansonia digitata führt Citronensäure und etwas Äpfelsäure (13).

Die Reifung von Ananas sativus findet sich in einer Arbeit von KELLEY (14) behandelt, wo zu ersehen ist, daß hier die Acidität mit dem Zuckergehalt gewöhnlich ansteigt. Die Reifung von Tomaten wurde durch ALBAHARY (15) verfolgt, wobei sich auch da eine Zunahme von organischen

---

1) F. MUTTELET, Ann. des Falsif., *2*, 383 (1909). — 2) K. WITTMANN, Chem. Zentr., 1904, I, 820. — 3) A. BORNTRÄGER, Ztsch. Unters. Nahr. u. Gen.-mitt., *5*, 145 (1902). — 4) MARSTON, Chem. News, *110*, 310 (1914). — 5) G. PARIS, Chem.-Ztg., *26*, 248 (1902). — 6) E. LENSSEN, Ber. chem. Ges., *3*, 966 (1870). — 7) A. WRIGHT u. PATTERSON, Journ. Chem. Soc., *33*, 78 (1878). — 8) C. G. ELDREDGE u. LIDDLE, Chem. News, *95*, 182 (1907). Die Frucht von Clintonia borealis enthält nach SLIPPY, Chem. News, *111*, 2 (1915) etwas Citronen- u. Weinsäure; für Polygonatum ist Citronensäure von VARICAK, Bot. Zentr., *132*, 494 angegeben; für Smilax rotundifolia Citronensäure und Weinsäure: POGERS, Chem. News, *114*, 172 (1916); für Asparagus officinalis viel Äpfelsäure und etwas Citronensäure nach HEHNER, Chem. News, *116*, 296 (1917). — 9) E. STOCKTON u. ELDREDGE, Ebenda, *98*, 190 (1908). — 10) GORTER, Lieb. Ann., *372*, 237 (1910). — 11) TABER, Journ. Ind. and Eng. Chem., *7*, 607 (1915). — 12) C. GRIEBEL, Ztsch. Unters. Nahr. u. Gen.mitt., *21*, 283 (1911). — 13) R. G. PELLY, Journ. Soc. Chem. Industr., *32*, 778 (1913). Fruchtanalysen von Anona Cherimolia Mill.: CUTOLO, Staz. Sper. Agr. Ital., *48*, 889 (1915). — 14) W. P. KELLEY, Journ. Ind. and Eng. Chem., *3*, 403 (1911). — 15) F. M. ALBAHARY, Compt. rend., *147*, 146 (1908); ferner ebenda, *145*, 131 (1907). SETTIMJ, Arch. farm. sper., *24*, 345 (1917).

Säuren herausstellte. Nach diesem Autor ist hier sowohl Citronensäure als Äpfelsäure vorhanden. FORMENTI und SCIPIOTTI (1) geben auf Citronensäure berechnet 0,198—0,578% freie Säure vom Tomatensaft an. Äpfelsäure ist hingegen nach BORNTRÄGER in den Früchten von Diospyros Lotus, virginiana und kaki vorherrschend, sowie bei Arbutus unedo (2).

Die Beeren des amerikanischen Vaccinium macrocarpum enthalten nach PRESCOTT (3) 82,23% Wasser, 2,23% Zucker und 2,27% Citronensäure.

Im frischen ausgepreßten Safte von Früchten der Punica Granatum fanden BORNTRÄGER und PARIS (4) 0,37—3,36% Gesamtsäure, 0,46 bis 3,6% Citronensäure, 0,08—0,11% Äpfelsäure und 7,81—13,69% reduzierenden Zucker.

EWERT (5) verglich samenlose und samenhaltige Obstvarietäten und fand, daß die samenlosen bedeutend weniger Säure enthielten, sowohl Birnen als Weinbeeren.

Säurebildung bei Mikroben. Wie PETRUSCHKY (6) nachgewiesen hat, sind zahlreiche Bacterienformen „Säurebildner", was allerdings für den Stoffwechsel der verschiedenen Mikrobenformen sehr verschiedene Bedeutung besitzen mag. Als bacterielle Stoffwechselprodukte kennt man die verschiedenen Säuren der Essigsäurereihe, einige Oxyfettsäuren, als die wichtigste die Milchsäure, wie erwähnt auch die zweibasischen Verbindungen Oxalsäure und Bernsteinsäure, nicht aber die höheren zwei- und dreibasischen Säuren, welche nur bei Pilzen als Stoffwechselerzeugnisse bekannt sind. Alle Erfahrungen zeigten, daß auch für die bacterielle Säurebildung Darreichung von Zucker und Kohlenhydraten von der größten Bedeutung ist. Dies geht aus den Untersuchungen von SMITH (7) und von ROLLY (8) hervor, wobei der letzterwähnte Autor auch die Beschränkung des Luftzutrittes für die Ansammlung der gebildeten Säure förderlich fand. Für den Bac. diphtheriae, bei dem Zucker gleichfalls unleugbar eine große Bedeutung für die Säurebildung hat, gibt LUBENAU (9) an, daß bei anaerober Kultur auch Eiweißkörper als Material zur Säurebildung dienen, und bezüglich Pepton berichtete ähnliches JAKOBSEN (10). Allgemein haben auf die weitgehende Beeinflussung der Säurebildung durch die Stickstoffquelle für Pilze und Hefen BOAS und LEBERLE hingewiesen (11).

Zum Nachweise der Säurebildung durch Bacterien empfahl BERGHAUS (12) dem Nährboden Harnsäurelösung zuzusetzen. Bei Ansäuerung scheidet sich dieselbe in Krystallen aus.

---

1) FORMENTI u. A. SCIPIOTTI, Ztsch. Unters. Nahr. u. Gen.mitt., *12*, 283 (1906). BOTH, Justs Jahresber. (1890), II, 429. — 2) Für Arbutus ferner MOHOROIČ, Arch. Hyg., *86*, 248 (1917). — 3) PRESCOTT, Justs Jahresber. (1878), I, 251. Bei Vaccin. corymbosum wurde Weinsäure und eine Spur Citronensäure gefunden: HARRIS u. THRAMS, Chem. News, *114*, 73 (1916). — 4) A. BORNTRÄGER u. G. PARIS, Ztsch. Unters. Nahr. u. Gen.mitt. (1898), p. 158. — 5) EWERT, Landw. Jahrb., *39*, 471 (1910). — 6) J. PETRUSCHKY, Zentr. Bakt., *6*, 625 (1889); *7*, Nr. 1 (1890). — 7) TH. SMITH, Zentr. Bakt., I, *18*, 1 (1896). — 8) ROLLY, Arch. Hyg., *41*, 348 u. 406 (1902). Neuere Arbeiten für Staphylokokken: ENGELAND, Zentr. Bakt., I, *72*, 260 (1914); Streptokokken: FULLER u. ARMSTRONG, Journ. infect. diseas., *13*, 442 (1913); Bact. coli: CLARK, Journ. Biol. Chem., *22*, 87 (1915); VERZAR, Biochem. Ztsch., *91*, 1 (1918); WYETH, Biochem. Journ., *12*, 382 (1918). Für Pneumokokken: CULLEN u. CHESNEY, Journ. exp. med., *28*, 289 (1918); DERNBY u. AVERY, Ebenda, p. 345. — 9) C. LUBENAU, Arch. Hyg., *66*, 305 (1908). — 10) K. A. JAKOBSEN, Zentr. Bakt., I, *56*, 16 (1911). Bact. coli: A. FISCHER u. ANDERSEN, Ebenda, II, *33*, 289 (1912); C. REVIS, Ebenda, p. 407 (1912). — 11) BOAS u. LEBERLE, Biochem. Ztsch., *90*, 78 (1918). Für Hefe ferner: FERNBACH, Rev. viticult., *39*, 113 (1913). THOMAS, Ann. Inst. Pasteur, *34*, 162 (1920). — 12) BERGHAUS, Hyg. Rdsch., *16*, 573 (1906).

Entwicklung und Säurebildung müssen natürlich nicht immer Hand in Hand gehen, sondern können von einem äußeren Faktor in ganz ungleicher Weise beeinflußt werden, wie dies auch bezüglich des Temperatureinflusses auf die Säurebildung durch Oidium lactis RULLMANN (**1**) konstatierte.

Aufnahme von Pflanzensäuren in die Zelle. DE VRIES (**2**) hatte früher angenommen, daß die lebende Plasmahaut für organische Säuren nicht permeabel sei, und begründete hierauf die Ansicht, daß den Pflanzensäuren eine wichtige Rolle beim Zustandekommen des Zellturgors zufalle. Doch hat es sich später gezeigt, daß die experimentellen Voraussetzungen nicht zutreffend waren, und DE VRIES (**3**) hat später seine früheren Ansichten auch teilweise widerrufen. Er konnte zeigen, daß Citronensäure in die Zellen von Begonia manicata langsam eindringt und dieselben plasmolysiert, ebenso Weinsäure und Äpfelsäure. Besonders schön ist es nach dem Vorgange von PFEFFER (**4**) möglich, das Eindringen der Säuren in die Zellen zu demonstrieren, indem man mit Cyanin lebend gefärbte Zellen durch die eindringenden Säuren langsam zur Entfärbung bringt.

Aktive Ausscheidung von Säuren aus den Zellen oder aus ihrem Protoplasma ist durchaus nicht selten zu konstatieren. Ein gutes Beispiel ist die Bildung von Vacuolen mit sauer reagierendem Inhalte in den Plasmodien von Myxomyceten (**5**). Auch bei Protozoen reagiert der Vacuoleninhalt sehr häufig sauer. Die Natur der vorhandenen Säure ist leider noch in keinem Falle sichergestellt worden. Übrigens dürfte in Pflanzenzellen weit verbreitet Säure vom Protoplasma produziert und in Vacuolen ausgeschieden werden, und die Säuren des Zellsaftes müssen nicht in allen Fällen in diesem selbst auch gebildet worden sein.

Erinnert sei sodann an das Vorkommen von organischen Säuren im Wurzelhaarsekret. Am regelmäßigsten und häufigsten scheint Ameisensäure erzeugt und ausgeschieden zu werden (**6**). Für Oxalsäure ist der Fall einer Ausscheidung nur von mir bei Hyacinthus angegeben, von anderer Seite jedoch nicht bestätigt worden. Andere Säuren wurden noch nicht näher erkannt. Die Genese der ausgeschiedenen Ameisensäure ist übrigens noch völlig unklar.

Die von den Insekten fangenden Pflanzen in deren Fangvorrichtungen ausgeschiedene Säure gehört wahrscheinlich gleichfalls zu den organischen Säuren, doch ist auch hier eine nähere Bestimmung derselben noch in keinem Falle gelungen.

§ 15.

Die vollständige vitale Verbrennung des Zuckers zu Kohlensäure und Wasser.

Wir haben nun an die Frage heranzutreten, ob sich bei der totalen Verbrennung von Zucker zu Kohlensäure und Wasser in der lebenden und Sauerstoff veratmenden Zelle chemische Zwischenstationen ergeben und sich dieser Vorgang einigermaßen in seinem Verlauf durch Inter-

---

1) W. RULLMANN, Zentr. Bakt., II, *18*, 743 (1907). Für Mycoderma: MEISSNER, in Lafars Handb. techn. Mykol., *4*, 310. — **2**) H. DE VRIES, Bot. Ztg. (1979), p. 847. — **3**) DE VRIES, Ebenda (1883), p. 849. — **4**) W. PFEFFER, Unters. bot. Inst. Tübingen, *2*, 261 (1886). — **5**) METCHNIKOFF; ferner CELAKOWSKY jun., Flora 1892, Erg.bd., p. 233. — **6**) GOEBEL, Pflanzenbiol. Schild., *2*, 211 (1891). F. CZAPEK, Jahrb. wiss. Bot., *29*, 341 (1896). G. KUNZE, Ebenda, *42*, 357 (1906).

mediärprodukte markieren läßt. Der chemischen Möglichkeiten gibt es in der Physiologie überall viele; die physiologische Erfahrung kann allein den Weg weisen.

Nicht nur Oxydationsprozesse sind als Zwischenreaktionen denkbar, sondern auch Spaltungen des Zuckers ohne Sauerstoffaufnahme, wie sie in der Alkoholgärung oder in der Milchsäuregärung geboten sind. Während sich noch BORODIN (1) [1875] dahin aussprach, daß die intramolekulare Atmung von der normalen Sauerstoffatmung gänzlich unabhängig sei (er bezeichnete sie als „innere Verbrennung"), war es PFEFFER (2) [1878], welcher zuerst die weittragende Idee erwog, daß die anaerobe Zuckerspaltung oder intramolokulare Atmung auf Kosten von Zucker wahrscheinlich genetisch mit der Sauerstoffatmung verknüpft sei. Vordem hatte man allgemein, ausgehend von der Beobachtung, daß bei Mucor oder bei Phanerogamen die Alkoholbildung nur bei Sauerstoffabschluß nachweisbar ist, die Alkoholgärung oder intramelekulare Atmung als einen vikariierenden Prozeß aufgefaßt. PFEFFER aber betonte, daß bei geringer Sauerstoffzufuhr beide Prozesse gleichzeitig vor sich gehen müssen, da man hierbei geringen Sauerstoffkonsum und sehr bedeutende Kohlensäureabgabe beobachten kann. Für die Hefe war gleichzeitiges Stattfinden von Alkoholgärung und Sauerstoffkonsum schon längst bekannt, gelegentlich auch bei höheren Pflanzen (Früchten) beobachtet worden. Mit zunehmender Sauerstoffzufuhr nehmen wenigstens bei den höheren Pflanzen die Stoffwechselprozesse der intramolekularen Atmung successive ab. „Solch ein Verhalten", sagt PFEFFER, „kann aber keinen Zweifel lassen, daß die Stoffwechselprozesse, welche bei Fehlen des Sauerstoffes zu den Produkten der intramolekularen Atmung führen, auch während der Sauerstoffatmung fortdauern, ja daß sie eine, und zwar eine ganz wesentliche Ursache der Sauerstoffatmung sind." Weiterhin äußerte sich PFEFFER: „Ob nun der ganze Stoffwechsel sich so abwickelt wie bei Abschluß von Sauerstoff, ob beispielsweise Alkohol entsteht, aber wie er sich bildet, verbrannt wird, oder ob es so weit nicht kommt, weil eine Reihe von Prozessen vorliegt, in welche schon in früheren Phasen der Sauerstoff eingreift, ist nicht sicher zu entscheiden; doch sind es in jedem Falle gleiche Ursachen, aus welchen sowohl die intramolekulare Atmung wie auch die Sauerstoffatmung hervorgeht, und um diesen genetischen Zusammenhang zu kennzeichnen, ist es erlaubt zu sagen: die intramolekulare Atmung ist die Ursache der Sauerstoffatmung."

So hält es also PFEFFER trotz der vorsichtigen Ausdrucksweise für recht wahrscheinlich, daß auch in den Zellen höherer Pflanzen Alkoholbildung und Alkoholverbrennung in der Sauerstoffatmung aufeinander folgen, weil man bei Sproß- und Schimmelpilzen beide Prozesse durch Sauerstoffabschluß und Sauerstoffzufuhr voneinander zeitlich trennen kann. Wir werden sehen, daß in den letzten Etappen der Erforschung von Gärung und Atmung diese Fragen besondere Bedeutung gewonnen haben.

Von Interesse ist es, daß bereits ROCHLEDER (3) behauptet hat, die in der Atmung abgeschiedene CO_2 stamme nicht aus jenen Substanzen, die in der Atmung den Sauerstoff aufnehmen. PFLÜGER (4) hatte sich dahin geäußert, daß die Ursache der Atmung intramolekulare

---

1) BORODIN, Sur la respirat. des plantes pendant leur germination (1875). — 2) W. PFEFFER, Landw. Jahrb., 7, 805 (1878). — 3) ROCHLEDER, Chemie u. Physiol. d. Pfl. (1858), p. 114 u. 151. — 4) PFLÜGER, Pflüg. Arch., 11, 251 (1875).

Spaltungen seien, von welchen erst der Sauerstoffkonsum bestimmt wird. Hier liegt auch der Keim der PFEFFERschen Atmungstheorie. Im Gegensatze hierzu vertrat NÄGELI (**1**) die Ansicht, daß die Alkoholgärung bei Phanerogamen ein abnormer Vorgang sei, welcher mit der Atmung nichts zu tun habe.

In der Folge nahm vor allem die Konsequenz der PFEFFERschen Theorie die Aufmerksamkeit der Physiologen in Anspruch, daß wenigstens partiell die CO_2-Bildung in der Atmung nicht in direkte Verknüpfung mit der Sauerstoffaufnahme gebracht werden muß. Jedoch waren die einschlägigen Arbeiten nicht besonders glücklich. So hatte WORTMANN (**2**) zu finden geglaubt, daß die von keimenden Samen in anaerober Kultur entwickelten CO_2-Mengen keine wesentlichen quantitativen Abweichungen von der aeroben CO_2-Bildung zeigen. Da gleichzeitig auf Kosten des Zuckers Alkohol gebildet worden war, so meinte WORTMANN annehmen zu müssen, daß im anaeroben Leben der Keimlinge mehr Zucker gespalten wird, als in der Sauerstoffatmung. Daß diese Basis experimentell unverläßlich war, zeigten alsbald die Versuche von WILSON (**3**), der bald mehr, bald weniger CO_2 in der anaeroben Atmung gebildet fand, jedoch meist viel weniger als in der Sauerstoffatmung. Freilich waren alle diese Versuche mit dem schweren Fehler behaftet, daß Bacterien mit ihrer CO_2-Produktion nicht ausgeschaltet waren (**4**). Später versuchten BERTHELOT und ANDRÉ (**5**) die Unabhängigkeit der CO_2-Produktion von der Sauerstoffaufnahme in der Atmung von Blättern durch die Annahme von Substanzen zu erläutern, welche sich bei 100—110° unter CO_2-Abgabe ohne Oxydation zersetzen. Sie dachten an Furfurolbildung aus Zucker; doch ist es wahrscheinlicher, daß dabei Spaltungsvorgänge an organischen Säuren oder Phenolen im Spiele waren.

Einen wesentlichen Fortschritt konnte man erst erzielen, als die Zymase der Hefe durch BUCHNER bekannt geworden war und hauptsächlich durch GODLEWSKI und POLSZENIUSZ (**6**) bei anaerober Kultur keimender Erbsen dafür sichere Hinweise gewonnen waren, daß solche Enzyme auch bei der anaeroben Zuckerspaltung durch höhere Pflanzen eine Rolle spielen, daß also die quantitativen Verhältnisse der Alkohol- und CO_2-Bildung genau mit jenen bei der Hefegärung übereinstimmen. Die Existenz der Zymase bei höheren Pflanzen wurde alsbald auch durch die autolytischen Versuche von STOKLASA (**7**) und dessen Mitarbeitern sehr wahrscheinlich gemacht; PALLADIN (**8**) gelang es durch die Einführung einer neuen Methodik, wobei ein Zerkleinern der aseptisch auf-

---

1) NÄGELI, Theorie der Gärung (1879), p. 117. — **2**) J. WORTMANN, Arb. bot. Inst. Würzburg, *2*, 500 (1880). — **3**) WILSON, Flora (1882), p. 94. PFEFFER, Unters. bot. Inst. Tübingen, I, 656 (1885). H. MOELLER, Ber. bot. Ges., *2*, 306 (1884). Vgl. auch G. NICOLAS, Compt. rend., *146*, 309 (1908). HILL [Washington Univ. Stud., *1*, 46 (1913); Cornell Un. Agr. Exp. Sta. Dept. of Pl.phys., Bull. No. 330, p. 373 (1913)] fand bei Früchten die anaerobe Atmung ebenso lebhaft wie die aerobe. — **4**) L. MATRUCHOT u. MOLLIARD, Rev. gén. Bot., *15* (1903), die auf diesen Punkt geachtet haben, sind jedoch auf die uns hier interessierenden Fragen nicht eingegangen. — **5**) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., *118*, 45 u. 104; *119*, 711 (1894); Ann. Chim. et Phys. (7), *2*, 293. Auch MAQUENNE, Compt. rend., *119*, 100 u. 697 (1894). — **6**) GODLEWSKI u. POLSZENIUSZ, Über intramolekulare Atmung. Krakau 1901. GODLEWSKI, Jahrb. wiss. Bot., *13*, 522 (1882). NABOKICH, Ber. bot. Ges., *21*, 467 (1903). STOKLASA, Ber. chem. Ges., *36*, 622 (1903). Hofmeist. Beitr., *3*, 460 (1903). Pflüg. Arch., *101*, 311 (1904). J. STOKLASA, ERNST u. CHOCENSKY, Ber. bot. Ges., *24*, 543 (1906); *25*, 38 u. 122 (1907). — **7**) STOKLASA, Ztsch. Zuck.Ind. Böhm., *32*, 273 (1908). — **8**) PALLADIN, Ztsch. physiol. Chem., *47*, 407 (1906).

bewahrten Pflanzen vermieden war und die Pflanzen in toto durch Gefrieren getötet und in Chloroformatmosphäre aufgetaut worden waren, eine noch stärkere anaerobe Atmung enzymatischer Natur post mortem zu erzielen.

Wie besonders aus den Arbeiten von PALLADIN, KOSTYTSCHEW, BIALOSUKNIA (1) und anderen Forschern zu ersehen ist, kann an der weiten Verbreitung der Zymase in Phanerogamen kein Zweifel bestehen, und die Bildung von Alkohol im anaeroben Leben ist eine der gewöhnlichsten Erscheinungen. Ist nun die anaerobe Atmung tatsächlich immer mit der Alkoholgärung des Zuckers identisch? Viele Forscher haben diese Frage unbedingt bejaht, doch sind besonders von PALLADIN und dessen Schülern begründete Bedenken gegen eine solche Verallgemeinerung beigebracht worden. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß PALLADIN (2) von der Theorie ausgegangen war, daß die CO_2-Abspaltung nicht durch Zymase, sondern durch andere Fermente, die er als „Carbonasen" bezeichnete, bedingt sei und daß nicht Zucker, sondern Nucleinsäuren als Atmungsmaterial zu gelten hätten. Von dieser Ansicht kam PALLADIN im Laufe der Zeit zurück, und ließ für eine Reihe von Fällen zu, daß Alkoholgärung des Zuckers eine wichtige Rolle bei der anaeroben Atmung spielt. Doch hebt unser Forscher stets hervor, daß es fehlerhaft wäre, den Begriff „anaerobe Atmung" mit Alkoholgärung als identisch zu betrachten. KOSTYTSCHEW, dessen letzter Arbeit (3) die nachfolgende Tabelle entnommen ist, behauptet, daß eine Koinzidenz der quantitativen Verhältnisse der anaeroben Atmung mit jenen der Alkoholgärung geradezu zu den Ausnahmen gehört.

Versuchsmaterial	Frischgewichtsmenge g	Versuchszeit in Stunden	CO_2 mg	Alkohol mg	CO_2/C_2H_6O	
Blüten von Acer platanoides .	200	12	736	786	100:107	
Daucus Carota, Wurzel . .	500	7	318	324	100:102	zerstückt
Süße Äpfel, „Sinap" . . .	470	16	379	301	100: 80	Fleisch d. geschälten, zerstückten Frucht
Apfelsinen	640	14	142	99	100: 70	Fleisch
Lepidium sativ., Keimlinge .	290	20	487	277	100: 57	
Acer platanoid., Blätter . .	100	14	287	167	100: 58	
Syringa vulgar., Blätter . .	80	20	308	171	100: 56	
Prunus Padus, Blätter . .	150	10	456	232	100: 51	
Brassica Rapa, Wurzel . .	600	8	230	114	100: 49	zerstückt
Saure Äpfel „Anton" . .	475	16	277	117	100: 42	geschält u. zerstückt
Kartoffelknollen, Magnum bonum	350	14	256	90	100: 35	zuckerhaltig durch Kälte; traumat. gereizt
Kartoffelknollen Magn. bon.	350	14	213	60	100: 28	traumat. gereizt
„ „ „	350	14	138	25	100: 18	zuckerh., durch Kälte
„ „ „	350	14	90	6	100: 7	ruhend
„ „ „	350	14	96	0	100: 0	sprossend

1) W. PALLADIN u. S. KOSTYTSCHEW, Ztsch. physiol. Chem., *48*, 214 (1906); KOSTYTSCHEW, Ber. bot. Ges., *26*a, 565 (1908). L. IWANOFF, Ebenda, *29*, 563 (1911). PALLADIN u. KOSTYTSCHEW, Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *3*, 479 (1910). KOSTYTSCHEW, Ber. bot. Ges., *31*, 125 (1913). W. BIALOSUKNIA, Jahrb. wiss. Bot., *45*, 644 (1908). KOSTYTSCHEW u. SCHELOUMOFF, Ber. dtsch. bot. Ges., *31*, 422 u. 432 (1913). ZALESKI, Ebenda, *32*, 87 (1914). — 2) W. PALLADIN, Ber. bot. Ges., *23*, 240 (1905); *24*, 97 (1906). Ztsch. physiol. Chem., *47*, 407 (1906). PALLADIN u. KOSTYTSCHEW, Ber. bot. Ges., 1906, p. 273. — 3) S. KOSTYTSCHEW, Ebenda, *31*, 127 (1913).

Die Einmischung von Mikroben wurde zwar durch eine möglichst kurze Versuchszeit praktisch eliminiert, doch wird man äußerst kritisch verfahren müssen, um aus der Nichtübereinstimmung solcher Versuche mit der Theorie der Gärungsgleichung die Unmöglichkeit des Stattfindens einer Alkoholgärung herzuleiten. Sehr bemerkenswert ist die von KOSTYTSCHEW (1) aufgefundene Tatsache, daß in der anaeroben Atmung von Psalliota campestris, wo Mannit und Trehalose als Atmungsmaterialien dienen, reichlich CO_2, jedoch kein Alkohol auftritt. Hier kann also das gewöhnliche Schema der Alkoholgärung nicht ohne weiters angewendet werden. Endlich hat sich PALLADIN (2) auf die Tatsache berufen, daß manchmal, so bei der Atmung erfrorener Weizenkeime, ganz andere Produkte, wie Aceton, in der Anaerobiose auftreten, was er für das Stattfinden besonderer anaerober Spaltungsvorgänge verwertet. Hingegen ist es nach KOSTYTSCHEW (3) nicht richtig, daß in der anaeroben Atmung von Hutpilzen, wie ältere Angaben von MUNTZ behaupten, der Mannit unter Wasserstoffentbindung zersetzt wird; solche Effekte verdanken vielmehr Bacterien ihre Entstehung. Ebenso wird bei der anaeroben Veratmung von Mannit durch Blütenpflanzen niemals Wasserstoff frei. Schließlich wies PALLADIN (4) darauf hin, daß es nicht nur eine alkoholfreie Anaerobiose gibt, sondern selbst der Fall eintreten kann, daß Pflanzen im anaeroben Leben eine Zeitlang keine CO_2 abscheiden. Dies war bei der Alge Chlorothecium saccharophilum in Raffinose-Reinkulturen der Fall, wo das anaerobe Leben in den zweiten 24 Stunden des Versuches ohne CO_2-Ausscheidung verlief. Auch die Erfahrungen von KOSTYTSCHEW (5) an Peptonkulturen von Schimmelpilzen zählen hierher, wo sich ebenfalls ergab, daß in den ersten Stunden der Anaerobiose keine CO_2-Entwicklung zu finden war. Dies hatte seiner Zeit DIAKONOW (6) zu der irrigen Meinung bewogen, daß Penicillium nicht imstande sei, Pepton, Weinsäure oder Chinasäure anaerob auszunutzen. An der Fähigkeit andere Stoffe als Zucker anaerob zu verarbeiten, kann jedoch nicht gezweifelt werden.

Nach Angaben von MINENKOW (7) kann man selbst bei Sauerstoffzutritt die Alkoholgärung in höheren Pflanzen nachweisen, wenn man wachstumhemmende Faktoren, wie extreme Temperaturen, osmotische Einflüsse einwirken läßt; dieser Prozeß erlischt aber lange vor dem Tode der Pflanzen.

So viel steht jedenfalls fest, daß die Zymase in der anaeroben Atmung eine wichtige Rolle spielt. Damit sind wir aber vor die wichtige Frage gestellt, wieso es kommt, daß in der Sauerstoffatmung keine Spur von Alkohol gebildet wird. Auch die Untersuchungen von KOSTYTSCHEW (8) haben gezeigt, daß davon nicht die Rede sein kann, daß Alkohol in der aeroben Verarbeitung von Zucker als Zwischenprodukt entsteht. Es scheint,

---

1) KOSTYTSCHEW, Ztsch. physiol. Chem., *65*, 350 (1910); Ber. bot. Ges., *25*, 188 (1907); *26*a, 167 (1908). — 2) PALLADIN u. KOSTYTSCHEW, Ebenda, *24*, 273 (1906); *25*, 51 (1907); Ztsch. physiol. Chem., *48*, 214 (1906). Acetonbestimmung: MARRIOTT, Journ. Biol. Chem., *16*, 281 (1913). — 3) KOSTYTSCHEW, Ber. bot. Ges., *24*, 436 (1906); *25*, 178 (1907). — 4) W. PALLADIN, Biochem. Ztsch., *18*, 151 (1909); Zentr. Bakt., II, *11*, 146 (1903). — 5) KOSTYTSCHEW, Pringsh. Jahrb. wiss. Bot., *40*, 563 (1903). — 6) DIAKONOW, Ber. bot. Ges., *3*, 1, 411 (1886). — 7) A. R. MINENKOW, Biochem. Ztsch., *66*, 467 (1914). — 8) S. KOSTYTSCHEW, Biochem. Ztsch., *15*, 164 (1908). Über Alkoholoxydation durch Samenpflanzen: ZALESKI, Biochem. Ztsch., *69*, 289 (1914); Einfluß starker Lüftung auf Alkoholgärung: H. EULER u. LINDNER, Chemie der Hefe, Leipzig 1915, p. 242. Die tierische Leber zerstört Alkohol bei O-Gegenwart, vgl. J. HIRSCH, Biochem. Ztsch., *77*, 129 (1916).

als ob in der Sauerstoffatmung ein leicht oxdables Zwischenprodukt der Alkoholgärung, welches man in der letzteren noch nicht kennen gelernt hat, dem direkten Zerfalle durch Oxydation unterliegen würde. KOSTYTSCHEW (1) hat sich viel Mühe gegeben diese fragliche Substanz näher zu bestimmen, und es gelang ihm auch Gärungszwischenprodukte zu fassen, welche mit Peroxydase und Wasserstoffperoxyd leicht CO_2 liefern. Näheres ist jedoch von solchen Stoffen nicht bekannt. Gewiß wäre zunächst an die Spaltung in Brenztraubensäure und Acetaldehyd zu denken (2).

Einen neuen interessanten Gedanken haben die Versuche PALLADINS (3) über die Wirkung von Methylenblau auf die Zuckerveratmung hinzugebracht. Es stellte sich nämlich heraus, daß lebende mit Methylenblau gefärbte Sprosse von Vicia Faba deutlich mehr CO_2 ausscheiden als lebende ungefärbte Sprosse; bei toten Sprossen fällt diese Differenz weg. Brachte man nun die gefärbten und ungefärbten lebenden Sprosse in Wasserstoffatmosphäre, so schieden die gefärbten Faba-Stengelspitzen sehr bald weniger CO_2 aus, bis sie den Betrag der von ungefärbten Stengelspitzen erzeugten CO_2 erreichten. Anders verhielten sich Samen von Pisum, die sich durch starke Alkoholgärung auszeichnen. Hier trat an der Luft nur eine sehr schwache Stimulation der Atmung durch Methylenblau zutage. Brachte man die Samen jedoch in Wasserstoffatmosphäre, so unterschieden sich die gefärbten Samen sehr stark von den ungefärbten hinsichtlich der CO_2-Produktion. Während die ungefärbten Samen viel weniger CO_2ausschieden als an der Luft, war die CO_2-Ausscheidung der gefärbten Samen in der Wasserstoffatmosphäre gleich groß an Luft. Dabei war auch die Alkoholbildung stark erhöht. Die Samen entfärbten dabei das Methylenblau. Daraus kann man schließen, daß für die Alkoholbildung Stoffe nötig sind, die gleich dem Methylenblau Wasserstoff aus Substanzen entnehmen, welche in der Anaerobiose gebildet werden.

Als solche Wasserstoff anlagernde Stoffe im Organismus betrachtet PALLADIN (4) die in früheren Arbeiten von ihm ausführlich studierten Atmungspigmente, welche dabei in Leukokörper, Chromogene, übergehen. Da beim Töten der Pflanzen der Übergang in Chromogene durch Hydrierung wegfällt, so treten die Atmungspigmente in Chloroformatmosphäre an den toten Pflanzen durch braune, dunkle oder blaue Verfärbung gewöhnlich sehr stark hervor. Vielfach entstehen solche Chromogene aus Glucosiden im Stoffwechsel. - Ein derartiges Prochromogen aus Weizenkeimlingen wurde von PALLADIN (5) näher studiert. Dieses „Synergin" wird von ihm als phosphatidartige Substanz, mit Kohlenhydratgruppen, viel Kalk und wenig Eisen enthaltend, angegeben. Mit Emulsin oder Takadiastase

1) KOSTYTSCHEW, Ztsch. physiol. Chem., *67*, 116 (1910). Bildung von Dioxyaceton findet entgegen P. BOYSEN JENSEN, Ber. bot. Ges., *26* a, 666 (1908), nach allem nicht statt. Alkoholverbrauch b. d. Atmung: W. ZALESKI u. REINHARD, Biochem. Ztsch., *42*, 39 (1912). — 2) MÜLLER-THURGAU u. OSTERWALDER, Landw. Jahrb. d. Schweiz 1915, p. 408, wiesen Acetaldehyd in Fruchtsäften verschiedener Reifungsstadien nach. Über Aldehydbildung: ROSENTHALER, Arch. Pharm., *251*, 587 (1914); E. SALKOWSKI, Biochem. Ztsch., *67*, 349 (1914). — 3) PALLADIN, HÜBBENET u. KORSAKOW, Ebenda, *35*, 1 (1911); Ber. bot. Ges., *29*, 472 (1911). MALTSCHEWSKY, Bull. Ac. Imp. Sci. Pétersb. (1913), p. 639. Wichtige Versuche über die Wirkung von Methylenblau auf die Atmung lebender und toter Zellen stellte später MEYERHOF, Pflüg. Arch., *169*, 87 (1917) an Staphylokokken an. — 4) W. PALLADIN, Ber. bot. Ges., *26* a, 125 (1908); Ebenda, p. 378 u. 389; *27*, 101 (1909); *30*, 104 (1912). Über Gewebschromogene ferner bes. J. WOLFF u. ROUCHELMANN, Compt. rend., *161*, 399 (1915). — 5) PALLADIN, Biochem. Ztsch., *27*, 442 (1910).

ist es spaltbar und liefert ein Chromogen, welches mittels Peroxydase zu einer gefärbten Verbindung oxydierbar ist.

Die Dehydrierung der Chromogene erfolgt durch den Luftsauerstoff, indem sich Wasser bildet. So hypothetisch vieles in dieser Vorstellung erscheint, so dürfte wohl mancher Anstoß zu neuen Studien in ihr liegen. Es machen es nämlich die Erfahrungen von WIELAND (1) über die Oxydation von Aldehyden und Zucker sehr wahrscheinlich, daß auch die katalytische Wirkung fein verteilten Palladiums oder Platins nicht in einer Aktivierung des molekularen Sauerstoffes besteht, sondern vielmehr in einer Aktivierung des Wasserstoffes, so daß, falls man dafür sorgt, daß der Wasserstoff aufgenommen wird, sowie er aktiviert wird, z. B. durch Methylenblau oder Chinon, sehr intensive Oxydationswirkungen erreicht werden können. So gelang es Glucose mit Hilfe von Palladiumschwarz in Stickstoffatmosphäre bei Gegenwart von Methylenblau schon bei 40° so rasch zu zerstören, daß nach 2 Stunden eine CO_2-Menge gebildet war, die einer Totalverbrennung von 14% der angewendeten Glucose entsprach. Die reichliche CO_2-Bildung trat bereits im Beginne des Versuches auf. Noch besser wurde Gluconsäure dehydriert. WIELAND stellt sich vor, daß die successive Umwandlung auf dem Wege über Oxycarbonsäuren und Ketocarbonsäuren vor sich geht, etwa nach dem Schema:

$$R\cdot CO\cdot COOH \rightarrow R\cdot \underset{OH\ \ OH}{\overset{}{C}}\cdot COOH \rightarrow R\cdot \underset{OH}{C}{:}O + CO_2 + H_2$$

Daher hätte man beim Abbau von Zucker Derivate aus der Verwandtschaft der Ketobuttersäure und Brenztraubensäure, nicht aber Milchsäure zu erwarten, was gut mit anderen gärungschemischen Erfahrungen stimmt. Es ist auch ersichtlich, daß diese Hypothese nicht verlangt, daß bei Sauerstoffzutritt im Zuckerabbau Alkohol auftritt.

Einen anderen Weg zur Erforschung des Atmung-Gärungsproblems hat MEYERHOF (2) betreten. Er ging aus von der Entdeckung, daß Acetonhefe durch Waschen mit Wasser ihre Fähigkeit Atmungsgaswechsel zu zeigen verliert. Fügt man aber den Wasserextrakt hinzu, so wird die Dauerhefe wieder aktiviert. Der im Wasserextrakt enthaltene „Atmungskörper" (Coferment) ist thermostabil. Die meisten geprüften Substanzen waren wirkungslos auf die Atmung gewaschener Acetonhefe. Typische Erregung erhielt man nur durch Hexosephosphat, und eine eigenartige Oxydation auch mit Thioglykolsäure und α-Thiomilchsäure. Die den Atmungskörper enthaltenden Extrakte gaben die Reaktion auf SH-Gruppen. Wichtig ist MEYERHOFS Wahrnehmung, daß ein Extrakt aus Muskel, oder aus keimenden Erbsen, die Atmung der Acetonhefe ebenfalls aktiviert. Umgekehrt kann man durch Hefekochsaft die Atmung der extrahierten Muskulatur gleichfalls erregen. Es scheint mithin, als ob nicht nur die Zymase, sondern auch ihr thermostabiler Hilfskörper allgemein in tierischen und pflanzlichen Geweben vorkommen und weitgehend übereinstimmen. So wird man wieder auf den PFEFFERschen Grundgedanken über eine nahe Beziehung zwischen Alkoholgärung und Sauerstoffatmung verwiesen.

---

1) H. WIELAND, Ber. chem. Ges., *45*, 484 u. 2606 (1912); *46*, 3327 (1913). Auch PALLADIN, Biochem. Ztsch., *60*, 171 (1914). — 2) O. MEYERHOF, Pflüg. Arch., *170*, p. 367 u. 428 (1918); Ztsch. physiol. Chem., *101*, p. 1 u. 165 (1918); Naturwissenschaften, 1919, p. 253.

Jedenfalls liegen die Verhältnisse bedeutend komplizierter und unübersichtlicher als die meisten Atmungstheorien angenommen hatten. Befunde wie diejenigen von HAHN über ein Enzym in Arumkolben, welches Zucker in Säure und CO_2 zerlegt, sind gewiß im Auge zu behalten und dürften sich in anderen Fällen in verwandter Form noch nachweisen lassen, wie es denn unwahrscheinlich ist, daß der Zuckerabbau unter allen Umständen einem einheitlichen chemischen Schema folgen muß. Daß also die vollständige Spaltung des Zuckers in der Sauerstoffatmung etwa nach der Stufenleiter: Zucker; Alkohol und CO_2; Alkohol und Sauerstoff gleich Essigsäure; Essigsäure und Sauerstoff gleich Oxalsäure; Oxalsäure und Sauerstoff gleich CO_2 und H_2O, gerade fortläuft, läßt sich kaum erwarten, wenn auch einige oder alle Teilprozesse im Schema der Zuckerveratmung vorkommen können. Solche Vorstellungen haben sich stets als übereilt erwiesen (**1**). In jedem Stadium des Zuckerabbaues dürften vielmehr die verschiedensten Abzweigungen erfolgen, und wir können derzeit den Komplex dieser Reaktionen im Organismus weder definieren noch auch andeuten. Hier kann nur die biochemische Erfahrung Schritt für Schritt den weiteren Weg erschließen. PALLADIN (**2**) hat den Lipoiden der Zelle eine bestimmte Funktion im Atmungsmechanismus zuschreiben wollen, da er fand, daß die Atmung von Weizenkeimlingen nach Entfernung der Lipoide durch Extraktion sehr herabgesetzt war. Doch hat ZALESKI (**3**) mit Recht betont, daß hierbei nur Cofermente der Atmungsenzyme in Wegfall gekommen sein könnten.

§ 16.

Die vollständige Oxydation der Fette in der Sauerstoffatmung.

Wie im Tierreiche, so erscheint auch im Pflanzenreiche Fett sehr häufig als Oxydationsmaterial für die Gewinnung von Energie in der Sauerstoffatmung. Die meisten Samen enthalten im Nährgewebe Fett als die später vom Keimling auszunützenden Vorräte von Atmungsmaterial. Bei der Keimung verschwindet das Fett, wie an anderer Stelle eingehend dargelegt wurde, und es treten Zucker, Stärke und andere Kohlenhydrate auf. Es ist völlig unbekannt, ob alles Fett, bevor es zu Wasser und CO_2 im Atmungsprozesse verbrannt wird, das Zwischenstadium des Zuckers passieren muß. Für das tierische Reservefett wurde eine solche Ansicht lange Zeit vertreten; gegenwärtig sind die Ansichten hierüber geteilt. Eine Notwendigkeit zur Annahme, daß vorerst Zucker als Intermediärprodukt entstehen muß, besteht jedoch gewiß nicht. Indessen könnte man für die Pflanze angesichts der Erfahrung, daß allenthalben wo Fett auftreten soll oder wo eben Fett

---

1) Vgl. J. STOKLASA, Ber. chem. Ges., *38*, 669 (1905). P. DOP gab an, daß Saprolegnia in der anaeroben Atmung Glycerinaldehyd bildet. Auf die Zuckeralkohole und deren Oxydation in der Atmung braucht wohl speziell nicht eingegangen zu werden. Hexite werden übrigens auch durch Tierleber oxydiert, vgl. EMBDEN u. GRIESBACH, Ztsch. physiol. Chem., *91*, 251 (1914). Glucuronsäure wird von normaler Leber nicht zerstört: BIBERFELD, Biochem. Ztsch., *65*, 479 (1914). Über oxydative Glykolyse ferner BEYSEL u. LÖB, Ebenda, *68*, 368 (1915). — **2**) PALLADIN u. STANEWITSCH, Biochem. Ztsch., *26*, 351 (1910). — **3**) W. ZALESKI, Ebenda, *31*, 195 (1911).

verschwunden ist, wie in Samen, Baumästen, Laubblättern usw. Zucker und Kohlenhydrate erscheinen, die Meinung nicht ganz unbegründet finden, daß eine direkte Oxydation des Fettes ohne vorherige Bildung von Zucker in der Regel nicht stattzufinden scheint. Die noch so wenig geklärten chemischen Beziehungen zwischen Fetten und Zuckerarten lassen gegenwärtig eine endgültige Meinungsäußerung nicht zu.

Von Bedeutung ist wohl die Beobachtung von GODLEWSKI und POLSZENIUSZ, daß Ölsamen bei der Keimung im sauerstofffreien Raume keine erhebliche Menge von CO_2 produzieren, wonach es den Anschein hat, daß die ersten Spaltungen, welche das Fett nach seiner Hydrolyse erleidet, oxydativer Natur sind. Diese sauerstoffreicheren Intermediärprodukte, welche in der normalen Sauerstoffatmung aus den Fettsäuren, vielleicht auch aus dem Glycerin, zunächst entstehen, sind jedoch vollständig unbekannt. Von großem einschlägigem Interesse sind Angaben von EULER (1), wonach im Preßsaft fettreicher Keimlinge Kohlensäurebildung und eine Steigerung des Gehaltes an reduzierenden Kohlenhydraten stattfindet. Ob dies wirklich mit dem Fettstoffwechsel zusammenhängt, ist noch nicht klargestellt.

§ 17.

Die Oxydation anderer stickstofffreier Verbindungen der Fettreihe in der Sauerstoffatmung. Essiggärung.

Wenngleich im ganzen Heere der lebenden Organismen Zucker und Fette das häufigste und ergiebigste Material der vitalen Oxydation darstellen, so gibt es doch eine größere Zahl von Belegen dafür, daß Pflanzen imstande sind, mit Hilfe des Luftsauerstoffes eine große Zahl von Kohlenstoffverbindungen, darunter relativ sehr einfach gebaute Stoffe, zu oxydieren und aus solchen Vorgängen Betriebsenergie zu gewinnen.

Da haben wir zunächst des Methans zu gedenken, welches nach KASERER und SÖHNGEN (2) durch verbreitet vorkommende Bodenbacterien zu Kohlensäure verbrannt wird. Ameisensäure fand schon DUCLAUX (3) in sehr verdünnter Lösung (0,04—0,07%) durch Hefe ausnutzbar und verbrannt, ähnlich auch durch Tyrothrix tenuis. PAKES und JOLLYMAN (4) gaben für eine Reihe von Bacterien: Bact. coli commune, Bact. enteritidis Gärtner, Pneumobacillus Friedländer, Zersetzung und Oxydation von Natriumformiat in CO_2 und Wasser an. FRANZEN und GREVE (5) studierten die Ameisensäureverarbeitung durch Bac. Plymouthensis und kiliensis, wobei sich gleichfalls ergab, daß wohl Natriumformiat ausgenutzt wurde, nicht aber Calciumformiat. Wenig sicher erscheint die ältere Angabe von NÄGELI (6), wonach Essigbacterien auch Methylalkohol zu Ameisensäure oxydieren können.

---

1) A. u. H. EULER, Ztsch. physiol. Chem., *51*, 244 (1907). Zum Fettumsatz in der Atmung tierischer Organe vgl. HIRSCHBERG u. WINTERSTEIN, Ebenda, *105*, 1 (1919). — 2) H. KASERER, Ztsch. landw. Vers.wes. Österr., *8*, 789 (1905). SÖHNGEN, Zentr. Bakt. II, *15*, 513 (1905). — 3) E. DUCLAUX, Ann. Inst. Pasteur, *6*, 593 (1892). — 4) W. C. PAKES u. W. J. JOLLYMAN, Proc. Chem. Soc., *17*, 39 (1901); für Coli: E. CHR. GREY, Proc. Roy. Soc., *87*, B, 597 (1914). — 5) H. FRANZEN u. G. GREVE, Ztsch. physiol. Chem., *67*, 261; *70*, 19 (1910). — 6) C. v. NÄGELI, Theorie d. Gärung (1879), p. 110.

Ein außerordentlich schönes Beispiel von Oxydation verschiedener Stoffe der Fettreihe, vor allem der Oxydation des Äthylalkohols zu Essigsäure, bieten die verschiedenen Formen der Essigbacterien, deren Schilderung hier ihren Platz finden soll.

Daß die Bildung von Essigsäure aus Äthylalkohol ein Oxydationsprozeß ist, bewiesen schon SAUSSURE (**1**) und DÖBEREINER (**2**). Der letztgenannte Forscher zeigte auch, daß Platinmohr die Bildung von Essigsäure aus Äthylalkohol vermitteln kann. Im Jahre 1832 erließ die Societé de Pharmacie ein Preisausschreiben (**3**), bezüglich der Eruierung, welche Ursachen bei der Essigbereitung mitspielen. In diesem wurde gesagt, daß bekanntermaßen Gefäße, in denen Essig enthalten gewesen sei, zur Essigbereitung geeigneter seien, als andere; Bierhefe und tierisches Eiweiß vermöchten jedoch Alkohol nicht in Essigsäure zu verwandeln. Schon 1837 führte KÜTZING (**4**) die Essigbildung auf Mikroorganismen zurück. Doch wurden die einschlägigen mikrobiologischen Studien erst 1862 durch PASTEUR(**5**) wieder aufgenommen. Nach den Untersuchungen von KNIERIEM und MAYER (**6**) folgten die berühmten Arbeiten von E. CHR. HANSEN (**7**) (1879) über die Erreger der Essiggärung, durch die bewiesen wurde, daß PASTEURS „Mycoderma aceti" ein Gemenge verschiedener Bacterien ist, und in welchen vorläufig zwei wichtige Arten unterschieden wurden: das Bact. aceti und Bact. Pasteurianum. BROWN (**8**) entdeckte 1886 das Bact. xylinum, HANSEN (**9**) das Bact. Kützingianum; die Arbeiten von HENNEBERG, PETERS, ZEIDLER, WERMISCHEFF, LAFAR, BANNING, SAZERAC, FUHRMANN, TAKAHASHI, PEROLD (**10**) und anderen Autoren haben die Zahl der bekannten essigbildenden Bacterien in der Folge bedeutend vermehrt. LAFAR (**11**) hat aber auch einen Sproßpilz aufgefunden, der auf schwach alkoholhaltigem Nährsubstrat kräftig Essigsäure bildet.

Die Oxydation des Äthylalkohols durch diese Mikroben erfolgt nach HENNEBERG am kräftigsten bei 20—30° C; die Optimaltemperatur wies aber bei den einzelnen Formen erhebliche Unterschiede auf. Die untere Temperaturgrenze der Essiggärung liegt etwa bei 5—8° C. Lichtzutritt hemmt; besonders schädigen nach TOLOMEI (**12**) sowie nach HENRI und SCHNITZLER (**13**) die ultravioletten Strahlen, jedoch nur bei Gegenwart

---

1) SAUSSURE, Rech. chim. (1804). WIELERS Übersetz. i. OSTWALDS Klassikern der exakt. Wiss., *1*, 83. — **2**) J. W. DÖBEREINER, Schweigg. Journ., *63*, 363 (1831). — **3**) Vgl. Ebenda, *65*, 279 u. 301 (1832). — **4**) KÜTZING, Journ. prakt. Chem., *11*, 390 (1837). Später THOMSON, Lieb. Ann., *83*, 89 (1852). Histor. b. A. SCHROHE, Dtsch. Essigind., *13*, 98 (1909). — **5**) PASTEUR, Compt. rend., *54*, 265 (1862); Études sur le vinaigre (1868). — **6**) W. v. KNIERIEM u. A. MAYER, Landw. Versstat., *16*, 305 (1873). — **7**) E. CHR. HANSEN, Meddel. fra Carlsberg Labor., *1* (1879). — **8**) A. J. BROWN, Journ. Chem. Soc., *49*, 432 (1886). — **9**) E. CHR. HANSEN, Med. fra Carlsberg Labor., *4*, 265 (1894); Compt. rend. trav. labor. Carlsberg, *3*, Heft 3 (1894). — **10**) W. HENNEBERG, Zentr. Bakt., II, *3*, 223 (1897); *14*, Heft 22; Deutsch. Essigind., *10*, 89 (1906); W. PETERS, Botan. Ztg. (1889), p. 405; A. ZEIDLER, Zentr. Bakt., II, *2*, 729 (1896); *3*, 399 (1897). WERMISCHEFF, Ann. Inst. Pasteur (1893), p. 213. LAFAR, Zentr. Bakt., II, *1*, 129 (1895); Handb. techn. Mykol., *5*, 539 (1913). Die Essiggärung, Jena 1913. BANNING, Zentr. Bakt., II, *8*, 395 (1902). SAZERAC, Compt. rend., *137*, 90 (1903). F. FUHRMANN, Beiheft. bot. Zentr., *19*, I, 1 (1905). TAKAHASHI, Journ. Coll. Agr. Tokyo, *1*, 103 (1909). A. J. PEROLD, Zent. Bakt., II, *24*, 13 (1909). LETELLIER, Bull. Soc. Bot. Genève (2), *7*, 25 (1915). JANKE, Zentr. Bakt., II, *45*, 1 (1916). Lebensdauer: KLÖCKER, Compt. rend. Carlsberg, *11*, 297 (1917). Die „Mycodermen" des Weines: G. DE ROSSI, Staz. Sper. Agr. Ital., *50*, 529 (1917). — **11**) LAFAR, Zentr. Bakt., *13*, 687 (1893)). — **12**) TOLOMEI, Justs Jahresber. (1891), I, 528. Hier auch über Elektrizitätseinflüsse. — **13**) V. HENRI u. J. SCHNITZLER, Compt. rend., *149*, 312 (1909); Biochem. Ztsch., *25*, 263 (1910).

von Sauerstoff. Sauerstoffzutritt ist zum Leben der Essigmikroben unbedingt nötig. Die eben noch ertragbare Alkoholkonzentration liegt je nach der Spezies zwischen 5—11, höchstens 15 Volumprozenten. Die Säurebildung übersteigt nicht eine gewisse niedrig gelegene Grenze. HENNEBERG gibt an, daß für Bact. oxydans 2% Essigsäure, für acetigenum 2,72%, für acetosum, aceti und Kützingianum 6,6%, für Pasteurianum 6,2% Essigsäure als oberste Grenze anzunehmen sei. In neueren Versuchen dieses Autors brachte es Bact. Schützenbachii bis zu 10,9% Essigsäure. Mehr als 14% Säure wird sicher von keiner Art vertragen (1). Die von HIRSCHFELD (2) angegebene Förderung der Gärung durch sehr kleine Mengen von Mineralsäure konnte HENNEBERG nicht bestätigen. Nach BERTRAND und SAZERAC (3) wird die Wirkung von Bact. aceti durch Zusatz von Mangansalz gefördert, und zwar proportional zur Mangankonzentration innerhalb gewisser Grenzen.

HENNEBERG (4) fand als die wirksamsten Mikroben das Bact. orleanense und xylinoides, die vielleicht miteinander identisch sind.

Von großer theoretischer Bedeutung war die Entdeckung von BUCHNER und MEISENHEIMER (5), daß die mit Aceton abgetöteten Essigbacterien noch immer eine oxydierende Wirkung auf Äthylalkohol besitzen; hingegen war es weder in diesen Studien noch in späteren von BUCHNER und GAUNT (6) möglich im Preßsafte von Essigbacterien eine Wirkung festzustellen. Das hypothetische Enzym wurde als Alkoholoxydase bezeichnet. Wie auch ROTHENBACH (7) erfuhr, ist jedoch die Wirkung der Acetonpräparate von Essigbacterien beträchtlich schwächer als jene der lebenden Mikroben, und man konnte auch durch Zusatz von Hydroperoxyd die Wirkung nicht erhöhen.

Es ist von großem biologischen Interesse, daß in der Leber vieler Tiere, besonders von Pferd und Rind, nicht aber in der Menschenleber, ein gleiches Enzym vorhanden ist, welches nach BATTELLI und STERN (8) in allen wesentlichen Stücken mit der bacteriellen Alkoholoxydase übereinstimmt. Die Oxydation des Äthylalkohols zu Essigsäure:

$$CH_3 \cdot CH_2OH + O_2 = CH_3 \cdot COOH + H_2O$$

verläuft partiell nur bis Acetaldehyd, welcher sich wohl in kleiner Menge stets als Stoffwechselprodukt der Essigbacterien nachweisen läßt. Bact. industrium bildet nach HENNEBERG (9) besonders große Quantitäten von Acetaldehyd. Nach dem Sulfitverfahren von NEUBERG (10) kann man (am besten durch Zusatz von neutralem Calciumsulfit) die Aldehydstufe in bedeutender Menge „abfangen“ und anreichern. Es ist die Frage, ob nicht gerade die Aldehydbildung die Hauptreaktion darstellt, und eine durch eine Aldehydmutase katalysierte Umlagerung nach CANNIZARO in Essig-

---

1) Vgl. auch O. STEINMETZ, Chem.-Ztg. (1892), p. 1723; TH. BOKORNY, Zentr. Bakt., II, *12*, 484 (1904). Über den Verlauf der Säurebildung: JANKE, Ebenda, *45*, 145 u. 534 (1916); *46*, 545 (1916). — 2) HIRSCHFELD, Pflüg. Arch., *47*, 510 (1890). — 3) G. BERTRAND u. R. SAZERAC, Compt. rend., *157*, 149 (1913); Ann. Inst. Pasteur, *29*, 178 (1915). — 4) W. HENNEBERG, Dtsch. Essigind., *11*, 261 (1907). — 5) E. BUCHNER u. MEISENHEIMER, Ber. chem. Ges., *36*, 634 (1903). — 6) BUCHNER u. R. GAUNT, Lieb. Ann., *349*, 140 (1906). — 7) F. ROTHENBACH u. L. EBERLEIN, Dtsch. Essigind., *9*, 233 (1905). ROTHENBACH u. W. HOFFMANN, Ebenda, *11*, 41 u. 422 (1907); Ztsch. Spirit.ind., *30*, 368 (1907). — 8) BATTELLI u. STERN, Soc. biol., *67*, 419 (1909); *68*, 742 (1910); Biochem. Ztsch., *28*, 145 (1910). — 9) HENNEBERG, Zentr. Bakt., II, *3*, 933 (1897); Äthylaldehyd verarbeitende Bacterien: A. PERRIER, Compt. rend., *151*, 163 (1909). — 10) C. NEUBERG u. F. NORD, Biochem. Ztsch., *96*, p. 133 u. 158 (1919).

säure und Alkohol sich an die Aldehydbildung anschließt (1). Ist kein Alkohol mehr vorhanden, so verbrennen die Bacterien die Essigsäure vollständig zu CO_2 und H_2O. LAFAR und SEIFERT (2) fanden, daß die Säure sogar völlig aufgebraucht werden kann.

Außer Äthylalkohol können die Essigbacterien nach den Feststellungen von BROWN (3), SEIFERT und anderen Autoren auch n-Propylalkohol zu Propionsäure und den Butyl- und Isobutylalkohol zu den entsprechenden Buttersäuren oxydieren. Sind diese Alkohole verbraucht, so werden aber die daraus entstandenen Säuren nicht, wie bei der Essigsäure, weiter verbrannt. Bei Methylalkohol, Isopropylalkohol und Amylalkohol gelang es nicht Oxydation zu beobachten. Nach SEIFERTs Erfahrungen verarbeiten Essigbacterien ferner Äthylenglykol, $CH_2OH \cdot CH_2OH$, welcher zu Glykolsäure oxydiert wird. KLING (4) fand, daß Bact. xylinum l-Propylglykol zu Acetol oxydiert:

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2OH + O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2OH + H_2O$$

Nach FARNSTEINER (5) wird übrigens ein dem Acetol ähnlicher Körper auch bei der gewöhnlichen Essiggärung erzeugt.

Auf die durch Essigbacterien gleichfalls hervorgerufenen Oxydationen des Glycerins, der Hexite und Hexosen wurde bereits oben eingegangen. Nach WATERMAN (6) sind alle psychrophilen Formen Gluconsäurebildner, und sie invertieren Saccharose, greifen aber Ketosen nicht an. Über die Verarbeitung von Saccharose, Maltose, Lactose durch verschiedene Essigmikroben hat HENNEBERG (7) eingehende Angaben gemacht.

Als Stoffwechselprodukte der Essigbacterien wurden vereinzelt Milchsäuren und Bernsteinsäure angegeben, ohne daß man sich bisher über die Bedeutung dieser Befunde Rechenschaft geben konnte.

§ 18.

Oxydation stickstoffhaltiger Verbindungen in der Sauerstoffatmung.

Unsere Kenntnisse bezüglich der Bedeutung stickstoffhaltiger Substanzen in der Sauerstoffatmung weisen noch große Lücken auf. Es besteht jedoch kein Zweifel darüber, daß bei gewissen Pflanzenformen, namentlich Bacterien, Stickstoffverbindungen als Hauptmaterial der Atmung dienen können. Ein klassisches Beispiel hierfür bieten die nitrifizierenden Bacterien, welche Ammoniak bzw. Nitrit als spezifisches Atmungsmaterial benutzen. Über die Oxydation zusammengesetzter Ammoniakderivate durch Bodenbacterien hat DEMOUSSY (8) eingehende

1) Oxydation v. Aldehyden: GEO. W. HEIMROD u. LEVENE, Biochem. Ztsch., *29*, 31 (1910). — 2) LAFAR, Zentr. Bakt., *1*, 136 (1895); SEIFERT, Ebenda, *3*, 394 (1897). — 3) A. J. BROWN, Journ. Chem. Soc. (1886), I, 172. — 4) A. KLING, Compt. rend., *128*, 244 (1899); *129*, 1252 (1899); *133*, 231 (1901). — 5) K. FARNSTEINER, Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mitt., *15*, 321 (1908). — 6) H. J. WATERMAN, Zentr. Bakt., II, *38*, 451 (1913); Chem. Weekbl., *10*, 718 (1913); SÖHNGEN, Fol. microbiol., *3*, 151 (1914). — 7) W. HENNEBERG, Dtsch. Essigind., *10*, 89 (1906). — 8) DEMOUSSY, Justs bot. Jahresb. (1898), I, 51. — Nach SUTO, Biochem. Ztsch., *71*, 169 (1915), gehen Amine bei Oxydation mit H_2O_2 bei Anwesenheit von $FeSO_4$ unter Loslösung von NH_3 in die entsprechenden Aldehyde von gleicher Kohlenstoffzahl über So gibt Äthylamin Acetaldehyd, Amylamin Valeraldehyd usw.

Untersuchungen angestellt. Sodann besteht kein Zweifel darüber, daß zahlreiche Bacterien saprophytischer Lebensweise äußerst leicht und massenhaft Stickstoffverbindungen veratmen, wovon die später ausführlich zu behandelnden Vorgänge der Eiweißfäulnis ein gutes Beispiel liefern. Es wird darzulegen sein, daß diese Vorgänge wesentlich darin bestehen, daß die Aminosäuren unter Ammoniakabspaltung in Oxysäuren übergehen und diese stickstofffreien Verbindungen der weiteren Veratmung unterliegen. Andererseits werden die aromatischen Aminosäuren unter CO_2-Abspaltung in phenolartige Verbindungen umgewandelt, was gleicherweise in den Rahmen der Atmung gehört. Nun wissen wir, daß bei reichlicher Gegenwart von Kohlenhydraten oder von anderer geeigneter Kohlenstoffnahrung alle diese Vorgänge der Eiweißfäulnis eingreifend modifiziert werden, indem vor allem die reichliche Bildung von Ammoniak und Phenolen unterbleibt. Wir dürfen somit sagen, daß Zuckergegenwart einen Schutz für die Stickstoffverbindungen in dem Atmungszerfall darstellt. Ganz die gleichen Erfahrungen sammelt man bei der Verarbeitung stickstoffhaltiger Materialien durch Schimmelpilze. Dieselben sind imstande auf reiner Peptonlösung diese Substanz unter reichlicher Bildung von Ammoniumoxalat zu veratmen, während bei Darreichung von Zucker dieser Zerfall größtenteils unterbleibt.

Veratmung von Aminosäuren, Polypeptiden und Proteinstoffen ist aber auch bei Sauerstoffabschluß möglich, wie das Beispiel der aneroben Eiweißfäulnis zeigt, die sich durch besonders reichliche Bildung von Ammoniak, Phenolen, Aminen und SH_2-Derivaten auszeichnet. Nach den Erfahrungen von KOSTYTSCHEW (1) ist auch Penicillium und Aspergillus imstande bei Sauerstoffausschluß Pepton zu verarbeiten, entgegen den älteren Angaben von DIAKONOW (2). Immer findet aber, wie auch PALLADIN und IWANOFF (3) betont haben, dabei eine Bildung stickstofffreier Spaltstücke oder „Aporhegmen" unter NH_3-Bildung statt, worauf die ersteren veratmet werden.

Ein relativ reiner und gut bekannter Fall einschlägiger Erscheinungen ist die enzymatische Oxydation von Tyrosin durch ein sehr verbreitetes, namentlich auch in Bacterien und Pilzen nachgewiesenes Enzym, die Tyrosinase: ein Prozeß, welcher unter NH_3 und CO_2-Abspaltung sowie unter Sauerstoffaufnahme verläuft und mit der Bildung dunkel gefärbter Produkte endet. Die Natur der entstehenden Produkte ist noch nicht in jeder Richtung aufgeklärt. Immerhin ist es wahrscheinlich, daß die als Alkaptonurie bezeichnete Stoffwechselanomalie des Menschen, wo das verabreichte Tyrosin und Phenylalanin nach BAUMANN und WOLKOW (4) als Homogentisinsäure im Harn wiedererscheint, hier ein Seitenstück besitzt:

Tyrosin — Homogentisinsäure

$$COOH \cdot CHNH_2 \cdot CH_2 \langle C_6H_4 \rangle - OH + 3O = OH \langle C_6H_3(CH_2 \cdot COOH) \rangle - OH + NH_3 + CO_2$$

Die Reaktion gelingt nur mit dem p-Tyrosin, nicht mit dem o- und m-Tyrosin (BLUM) (5). Daß Phenylalanin bei Alkaptonurie derselben Um-

1) KOSTYTSCHEW, Ber. bot. Ges. (1902), p. 327; (1904), p. 207; Jahrb. wiss. Bot., *40*, 563 (1904). — 2) N. DIAKONOW, Ber. bot. Ges., *4*, 2 (1886). — 3) PALLADIN u. N. IWANOFF, Biochem. Ztsch., *42*, 325 (1912). — 4) E. BAUMANN u. WOLKOW, Ztsch. physiol. Chem., *15*, 228 (1891); *16*, 268 (1891); A. E. GARROD u. HELE, Journ. of Physiol., *33*, 198 u. 206 (1905). — 5) L. BLUM, Hofmeist. Beitr. *11*, 143 (1907).

setzung unterworfen ist, haben FALTA und LANGSTEIN (1) nachgewiesen. Der Übergang aus der Para-Reihe in die Meta-Reihe, wie er bei der Homogentisinsäurebildung angenommen wird, hat bei der chemischen Klasse der Chinole eine Parallele und FRIEDMANN (2) hielt deswegen das Auftreten chinolartiger Intermediärprodukte bei dieser Reaktion für wahrscheinlich. Die früher unterschiedene Uroleucinsäure ist nur unreine Homogentisinsäure gewesen, wie durch GARROD und HURTLEY (3) nachgewiesen wurde. Von mehreren Seiten ist behauptet worden, daß der Übergang von Tyrosin in Homogentisinsäure mit dem normalen Stoffwechsel nichts zu tun hätte (4). Doch hat ABDERHALDEN (5) durch Versuche am normalen Menschen gezeigt, daß reichliche Tyrosindarreichung auch hier zur Ausscheidung von Homogentisinsäure führt. Dies ist wichtig, nachdem damit die ältere Anschauung, daß Homogentisinsäure bei der Tyrosinoxydation der Organismen auftritt, erneute Berechtigung erwarb.

Da nun, wie weiter unten ausführlich darzulegen sein wird, Tyrosinase in Pflanzen sehr verbreitet auftritt und Tyrosin ein aus jedem Eiweiß entstehendes Spaltungsprodukt ist, so lag es nahe, bei manchen Fällen der an Pflanzenorganen an der Luft so häufig auftretenden Schwärzung, die schon SENEBIER (6) erwähnt, an eine analoge Umsetzung des Tyrosins zu denken, wie wir sie in der Alkaptonurie finden. Zunächst hat BOURQUELOT (7) die an Faba-Samen auftretende Schwarzfärbung mit Tyrosin in Verbindung gebracht, und GONNERMANN (8) verglich die am Rübensaft so auffallende Dunkelfärbung an der Luft mit Prozessen, welche der Alkaptonbildung analog sind und mit der intermediären Bildung von Homogentisinsäure zusammenhängen. C. KRAUS (9) hat die Verfärbung an den sehr tyrosinreichen Knollen von Dahlia gleichfalls beobachtet. Doch kommt nicht nur Tyrosin in Frage, sondern es dürften noch andere Aminosäuren ähnliche Umsetzungen erfahren. So wäre vor allem an das in Vicia Faba nachgewiesene Dioxyphenylalanin $COOH \cdot CHNH_2 \cdot CH_2 \langle C_6H_3 \rangle OH$ (OH) zu denken, für welches BLOCH (10) in der tierischen Epidermis ein spezifisch melaninbildendes Enzym, seine „Dopaoxydase" aufgefunden hat. Vielleicht ist das (3,4) Dioxyphenylalanin eine weiter verbreitete Substanz des Eiweißabbaues.

Ein interessanter Fall liegt nach den Befunden von BERTEL (11) und mir bei den Keimwurzeln von Lupinus albus vor. Wenn man die Keimlinge unter Sauerstoffabschluß oder Chloroformatmosphäre hält, so scheiden sich in den Zellen der älteren Wurzelteile und des Hypocotyls in allen Parenchym-

1) FALTA u. LANGSTEIN, Ztsch. physiol. Chem., *37*. 513 (1903). Vgl. auch O. NEUBAUER, Dtsch. Arch. klin. Med., *95*, 211 (1909). Abbau von Dipeptiden des Phenylalanins und Tyrosins bei Alkaptonurie: ABDERHALDEN, Ztsch. physiol. Chem., *52*, 435 (1907). — 2) E. FRIEDMANN, Hofmeist. Beitr., *11*, 304 (1908). — 3) A. E. GARROD u. W. C. HURTLEY, Journ. of Physiol., *36*, 136 (1908). Synthese der Alkaptonsäuren: O. NEUBAUER u. FLATOW, Ztsch. physiol. Chem., *52*, 375 (1907). Künstl. Melanin aus Tyrosin: PIETTRE, Compt. rend., *155*, 594 (1912). — 4) A. GRUTTERINCK, Pharm. Weekbl., *45*, 1171 (1908). WAKEMAN u. DAKIN, Journ. of Biol. Chem., *9*, 139 (1911). DAKIN, Ebenda, p. 151. — 5) ABDERHALDEN, Ztsch. physiol. Chem., *77*, 454 (1912). — 6) SENEBIER, Physiol. végét. (1800), III, 117. — 7) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Journ Pharm. et Chim. (6), *8*, 385 (1898). — 8) GONNERMANN, Pflüg. Arch., *82*, 289 (1900); Ber. bot. Ges., *21*, 89 (1903). — 9) C. KRAUS, Ebenda, *1*, 211 (1883). Vgl. auch REINKE, Ztsch. physiol. Chem., *2*, 263. Bot. Ztg. (1883) Nr. 5/6. PFEFFER, Beitr. z. Kenntn. d. Oxydat.vorg. i. leb. Zellen, Leipzig 1889. — 10) BR. BLOCH, Ztsch. physiol. Chem., *98*, 226 (1917). SCHMIDT, Ztsch. wiss. Mikr., *35*, 1 (1918). — 11) R. BERTEL, Ber. bot. Ges., *20*, 454 (1902). Jahrb. wiss. Bot., *43*, 361 (1906).

zellen Krystalldrusen aus, welche nach den von BERTEL angestellten Versuchen wohl mit Tyrosin identisch sein könnten. Diese Sphärite verschwinden bei der Autolyse unter Bildung stark Silber reduzierender Produkte. Da es sich nun zeigte, daß in diesen Teilen der Keimlinge eine kräftig wirkende Tyrosinase vorhanden ist, welche Tyrosin nach absichtlichem Zusatz gleichfalls unter Bildung silberreduzierender Produkte zersetzt, so schien es wahrscheinlich, daß diese silberreduzierenden Pflanzenstoffe wesentlich aus Homogentisinsäure bestehen. Jedoch waren die Versuche BERTELS nicht genügend vollständig, und SCHULZE (**1**) hat begründete Bedenken gegen die Annahme von Homogentisinsäure als Abbauprodukt des Tyrosins im pflanzlichen Stoffwechsel erhoben, so daß die Angelegenheit einer erneuten Prüfung bedarf.

Homogentisinsäure reduziert $AgNO_3$ schon in der Kälte in neutraler Lösung sehr stark, noch leichter in Gegenwart von Ammoniak, ist jedoch auf FEHLING ohne Einfluß. Sie ist in Alkohol und Wasser leicht löslich, etwas weniger gut in Äther. Zur Identifizierung empfiehlt sich nach ER. MEYER besonders die Überführung in den gut krystallisierbaren Äthylester. Wenn es auch SCHULZE nicht gelungen ist, Homogentisinsäure aus Lupinenkeimlingen darzustellen, so ist eine gewisse Vorsicht gegen die Annahme, daß dieser Stoff im pflanzlichen Tyrosinabbau nicht entsteht, am Platze, denn Homogentisinsäure ist eine überaus leicht veränderliche Substanz.

Die Untersuchungen von BERTEL haben ferner ergeben, daß die aus dem Tyrosin entstehenden silberreduzierenden Stoffe durch ein in den Wurzelspitzen vorhandenes oxydierendes Ferment leicht und rasch in Produkte übergehen, welche nicht mehr reduzierend wirken. Ein solches Ferment muß wohl auch im normalen tierischen Stoffwechsel den Abbau der intermediär entstehenden Homogentisinsäure besorgen. Bemerkenswert ist die von mir (**2**) und BERTEL festgestellte Erscheinung, daß das Verschwinden der Ag-reduzierenden Stoffe bei Reizbewegungen, Geotropismus, Heliotropismus, Hydrotropismus verzögert wird, weil die Oxydasenwirkung durch ein gleichzeitig anwesendes Antiferment gehemmt wird.

Was für Produkte bei der Oxydation der Homogentisinsäure entstehen, ist nicht näher bekannt. MÖRNER (**3**) erhielt bei Abbau der Homogentisinsäure zunächst entsprechend ihrer Konstitution als Hydrochinonessigsäure die Benzochinonessigsäure.

Daß auch andere Aminosäuren der Eiweißhydrolyse im oxydativen Stoffwechsel umgesetzt werden, wird durch viele Tatsachen, vor allem durch die Bildung von Asparagin bewiesen. Doch kennt man die hierbei entstehenden stickstofffreien Produkte erst sehr wenig oder gar nicht. Von dem bei der anaeroben Atmung erfrorener Weizenkeime durch PALLADIN (**4**) aufgefundenen Aceton ist vermutet worden, daß es sich vom Leucin, der Amino-Isocapronsäure, herleiten könnte: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot COOH$ würde geben $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CO$ und $CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$.

---

1) E. SCHULZE, Ztsch. physiol. Chem., *48*, 396 (1906); *50*, 508 (1907). V. GRAFE hat die von GONNERMANN behauptete Homogentisinsäurebildung in der Rübenwurzel in Frage gestellt und meint, daß es sich eher um Brenzcatechin handeln dürfte: Österr.-Ung. Ztsch. Zuck.ind. (1908), Heft 1. — **2**) F. CZAPEK, Ber. bot. Ges., *20*, 464 (1902); *21*, 229 u. 243 (1903). V. GRAFE u. K. LINSBAUER haben diese Resultate auf Grund einer anscheinend ungenügenden Nachuntersuchung in Zweifel gezogen. Das Gleiche gilt von einer Arbeit von GROTTIAN, Dissert. Dresden 1908. — **3**) C. TH. MÖRNER, Ztsch. physiol. Chem., *78*, 306 (1912). — **4**) PALLADIN u. KOSTYTSCHEW, Ber. bot. Ges. (1906), p. 273.

Doch ist dies eine wenig begründete Hypothese. Erwähnt sei, daß nach DAKIN (1) bei der Oxydation von Glutaminsäure und Asparaginsäure mit H_2O_2 Bernsteinsäure gebildet wird, und daß die Oxydation der Phenylpropionsäure im Tierkörper Acetophenon gibt, ebenso wie die Oxydation der Phenylvaleriansäure. Wie PALLADIN (2) gezeigt hat, wird die Arbeit verschiedener proteolytischer Enzyme durch Oxydationsreaktionen aufgehalten, oder ganz sistiert. Bei der anaeroben Eiweißzersetzung in Lupinensamen fand GODLEWSKI (3), daß dieser enzymatische Vorgang noch länger dauert als die Alkoholgärung; dabei scheinen die Diaminosäuren rascher weiter zu zerfallen. Durch einen Zusatz von 0,25% Citronensäure konnte dieser Weiterzerfall aufgehalten werden.

Damit ist es wohl zur Genüge klargestellt, daß im normalen Atmungsstoffwechsel eine Beteiligung stickstoffhaltiger Substanzen nicht fehlt.

Jedoch tritt bei den höheren Pflanzen dieselbe Tatsache zutage, die man bei Bacterien und Pilzen findet, daß der Zerfall von Proteinstoffen und Aminosäuren ganz gering bleibt, solange reichlich Zucker zur Verfügung steht. Sehr klar wurde dies durch die Atmungsversuche an abgetrennten Blättern illustriert, welche DELEANO (4) veröffentlicht hat. Innerhalb der ersten 100 Stunden war überhaupt keine Änderung in dem Gehalte an N-haltigen Materialien zu konstatieren. Dann begann aber ein steigender Verbrauch von Eiweiß unter Freiwerden von Ammoniak, offenbar durch Veratmung der Proteine, die nach Erschöpfung des Zuckervorrates herangezogen wurden. Dasselbe konnte, bezüglich der anaeroben Eiweißzersetzung, GODLEWSKI konstatieren, wo ebenfalls Zuckerdarreichung den Eiweißzerfall aufhalten konnte. Alles das macht es sehr wenig wahrscheinlich, daß die früher von PALLADIN (5) aufgestellte Theorie richtig ist, wonach den Nucleoproteiden eine wichtige Rolle in der Atmung zukommt. Dagegen spricht schon die Seltenheit eines der wichtigsten Abbauprodukte des tierischen Nucleinstoffwechsels im Pflanzenreiche, des Allantoins.

Von Interesse ist schließlich die Beobachtung von BOUGAULT (6), daß der Gewebssaft der Russula delica Morphin zu Oxymorphin zu oxydieren vermag. Nach CIAMICIAN und RAVENNA (7) ist durch Spinatbrei Morphin, Chinin, Cinchonin erheblich oxydierbar, andere Alkaloide bleiben unverändert. Für die Kenntnis der Oxydationsvorgänge stickstoffhaltiger Substanzen in chemischer Hinsicht sei noch auf die interessanten Untersuchungen von VORLÄNDER (8) hingewiesen.

§ 19.

Die Oxydation von Benzolderivaten in der Sauerstoffatmung.

Es besteht kein Zweifel, daß in der pflanzlichen Sauerstoffatmung auch Benzolderivate partiell oder selbst gänzlich unter Ringsprengung oxydiert werden. Für die vollständige Aufspaltung bietet schon die eben erwähnte Tyrosinoxydation ein Beispiel, und offenbar trifft das bei der

---

1) H. D. DAKIN, Journ. Biol. Chem., *5*, 409 (1909); *6*, 203, 221, 235 (1909). — 2) W. PALLADIN, Biochem. Ztsch., *44*, 318 (1912). — 3) E. GODLEWSKI sen., Bull. Acad. Sci. Cracovie, Octobre 1911. — 4) DELEANO, Jahrb. wiss. Bot., *51*, p. 541 (1912). — 5) W. PALLADIN, Ber. bot. Ges. (1905), p. 240; (1906), p. 97. Ztsch. physiol. Chem., *47*, 407 (1906). — 6) BOUGAULT, Compt. rend., *134*, 1361 (1902). — 7) G. CIAMICIAN u. RAVENNA, Atti Accad. Linc. Rom. (5), *27*, II, 293 (1918). Mem. Accad. Bologna (7), *5* (1918); ebenda, *7*, 19 (1919); Gazz. chim. ital., *49*, II, 83 (1919). — 8) D. VORLÄNDER, Ber. chem Ges., *34*, 1637 (1901).

Eiweißhydrolyse entstehende Phenylalanin und andere cyclische Aminosäuren dasselbe Schicksal. Dies ist zu erwarten, da HOPPE-SEYLER (1) bei der unter steter ausgiebiger Sauerstoffversorgung verlaufenden Eiweißfäulnis nur NH_3, CO_2 und H_2O als Endprodukte vorfand. Auch sei an den interessanten Befund von JAFFÉ (2) erinnert, daß im Tierkörper eine Überführung des Benzolringes in Muconsäure möglich ist, was gewiß bei pflanzlichen Organismen eine Parallele vermuten läßt. Behannt ist, daß der oxydative Zerfall hydrierter Benzolderivate, z. B. von Inosit, viel leichter stattfindet.

Für Schimmelpilze fand schon VAN TIEGHEM (3), daß sie bei Sauerstoffzutritt Tannin vollständig verbrennen. Vielfache Befunde lehren, wie leicht die hydrierten Polyphenole im Stoffwechsel der Pilze oxydabel sind. So lernte NÄGELI die Chinasäure als treffliches Kohlenstoffsubstrat für Pilze kennen, und nach meinen Erfahrungen wächst Aspergillus niger in der Tat auf chinasaurem Ammonium fast ebensogut wie auf Glucose. EMMERLING und ABDERHALDEN (4) gelang es einen Micrococcus aufzufinden, welcher Chinasäure nur bis zur Protocatechusäure oxdyiert, wodurch frühere Beobachtungen von O. LOEW (5) bestätigt und ergänzt wurden. Mehrere Bacterien, darunter Bac. fluorescens liquefaciens sollen nach FOWLER (6) in Reinkultur Phenol oxydieren.

Ein interessanter Fall von Oxydation ist die Bläuung der Schnittflächen des Gewebes vieler Hutpilze, als deren Ursache schon ältere Forscher wie DE CANDOLLE (7) den Zutritt von Luftsauerstoff erkannten. Später befaßte sich besonders SCHOENBEIN mit dieser Erscheinung. BERTRAND (8) wies nach, daß der oxydierte Stoff phenolartiger Natur sei und nannte denselben Boletol. Schon SCHOENBEIN zeigte, daß man denselben dem Pilze durch Alkohol entziehen kann. An der Oxydation dieses Phenols ist eine im Pilzgewebe anwesende Peroxydase beteiligt. Hier handelt es sich ebenso wie bei vielen anderen Verfärbungen von Gewebeflächen von Pflanzen um partielle Oxydation unter Kernkondensation, wobei Farbstoffe entstehen. Doch muß nicht in allen Fällen eine solche Kernkondensation unter dem Einflusse oxydierender Agentien stattfinden. LERAT (9) fand, daß Pilzoxydase Vanillin nur zu Dehydrovanillin oxydiert.

Angaben über Oxydation aromatischer Stoffe durch Gewebebrei von Pflanzen (Spinat) finden sich schließlich bei CIAMICIAN und RAVENNA (10). In lebenden Mais injiziert, wird Benzoesäure unter Spaltung des Ringes zu Ameisen-, Essig- und Propionsäure verarbeitet.

§ 20.

Die Sauerstoffübertragung auf die zu oxydierenden Stoffe in der vitalen Oxydation. Oxydierende Enzyme oder Oxydasen.

Außerhalb des Organismus der Einwirkung atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt, zeigen die Materialien der vitalen Oxydation, in erster

---

1) HOPPE-SEYLER, Ztsch. physiol. Chem., *8*, 214 (1884). — 2) JAFFÉ, Ebenda, *62*, 58 (1909). — 3) VAN TIEGHEM, Compt. rend., *65*, 1091 (1867). — 4) O. EMMERLING u. ABDERHALDEN, Zentr. Bakt., II, *10*, 338 (1903). — 5) O. LOEW, Ber. chem. Ges., *14*, 450. — 6) G. S. FOWLER, ARDERN u. LOCKETT, Proc. Roy. Soc., B, *83*, 149 (1911). — 7) DE CANDOLLE, Physiol., deutsch v. RÖPER, *2*, 743 (1835). — 8) G. BERTRAND, Compt. rend., *133*, 1233 (1901). — 9) R. LERAT, Soc. biol., *55*, 1325 (1902). Journ. Pharm. et Chim. (6), *19*, 10 (1904). — 10) G. CIAMICIAN u. RAVENNA, Atti Acc. Linc. Rom. (5), *27*, II, p. 293 (1918).

Linie die Fette und Zuckerarten, höchstens partiellen Zerfall in längerer Zeit, wenn man dieselben unter Abhaltung von Mikroben sich selbst überläßt. Ölsäurehaltige Fette werden ranzig, leinölsäurehaltige trocknen harzig ein; Zuckerlösungen zeigen sogar erst nach vielen Jahren eine leichte Gelbfärbung, ebenso wie Zucker in festem Zustande. Auffällig sind nur die Veränderungen, welche aromatische Substanzen an der Luft unter Dunkelfärbung und Kernkondensation erfahren, zumal in leicht alkalischer Lösung. Doch kann man selbst an diesen einen nennenswerten Zerfall unter CO_2-Bildung in keinem Falle konstatieren.

DÖBEREINERS (1) Versuche über die Wirkung des feinverteilten Platins bildeten den allerersten Ausgangspunkt zur Erforschung der Oxydationsphänomene bei niederen Temperaturen. DÖBEREINER zeigte wie Alkohol zu Essigsäure, SO_2 zu Schwefelsäure unter Einwirkung von Platinmohr oxydiert werden kann. REISET und MILLON (2) erweiterten diese Erfahrungen durch die bemerkenswerte Entdeckung, daß man bei Gegenwart von Platinschwarz schon bei relativ niederen Temperaturen vollständige Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen erzielen kann. Den ersten Schritt zur Anwendung dieser Prinzipien und der späteren Erfahrungen, die sich an die energisch oxydierenden Wirkungen des Ozons knüpften, auf das Gebiet der Biochemie, unternahm jedoch SCHOENBEIN (3), der mit seltenem Scharfblicke beharrlich die Analogien verfolgte, welche sich bezüglich der Bläuung von Guajakharzemulsionen durch inorganische Oxydantien und durch pflanzliche Gewebesäfte ergaben (4). Man darf wohl behaupten, daß diesem Forscher bereits alle die Grundtatsachen bekannt waren, welche derzeit unsere Kenntnisse vom Mechanismus der Oxydation im lebenden Organismus begründen. SCHOENBEIN (5) erkannte, daß der die Selbstbläuung der Gewebe von Boletus luridus an der Luft veranlassende Stoff sich ganz analog verhält wie Guajaktinktur. Von selbst bläut sich das Alkoholextrakt des Pilzes, worin diese Substanz enthalten ist, im Kontakt mit der Luft nicht. Bringt man jedoch die Substanz in alkoholfreier Lösung mit lebendem Pilzgewebe zusammen, so tritt sofortige Bläuung an der Luft ein. SCHOENBEIN wies ferner nach, daß oxydierende Agentien, wie Bleisuperoxyd, gleichfalls die Bläuung der Pilztinktur erzeugen. In der Folge konnte er feststellen, daß diese „Sauerstoff erregende Wirkung" lebender Gewebe in pflanzlichen Organen weit verbreitet ist, und er machte darauf aufmerksam, daß Sauerstofferregung auch durch ätherische Öle, Terpene usw. hervorgerufen wird. Er dachte sich, daß die Gewebssubstanz sowie Terpentin die Eigenschaft habe, den neutralen Sauerstoff in gleiche Teile von negativ-aktiven und positiv-aktiven Sauerstoff zu zerlegen. Den ersteren hielt er für identisch mit dem von ihm entdeckten Ozon; den positiv-aktiven, welcher sich mit oxydablen Stoffen oder auch mit Wasser zu Hydroperoxyd verbinde, nannte er Antozon. Gegen diese Theorie sind ebenso wie gegen die derselben von CLAUSIUS gegebenen Form schwere physikalische Bedenken zu erheben, und physiologisch steht derselben die

---

1) J. W. DÖBEREINER, Schweigg. Journ., *54*, 412 (1828); *65*, 443 (1832). — 2) J. REISET u. E. MILLON, Compt. rend., *16*, 1190 (1843). — 3) C. F. SCHOENBEIN, Pogg. Ann., *67*, 97 u. 233 (1846); *75*, 351 u. 357 (1848) sind die ersten Arbeiten. — 4) Zuerst VAN DEN BROEK, Jahresber. Chem., 1849—50, p. 455. — 5) SCHOENBEIN, Verh. Nat.forsch. Ges. Basel (1856), p. 339; Journ. prakt. Chem., *105*, 198 (1868); Ztsch. Biol., *4*, 367 (1868). Vgl. auch A. BACH, Fortschr. d. naturwiss. Forsch., *1*, 85 (1910) u. in Oppenheimers Handb. d. Biochem., Erg.bd. (1913), p. 133. C. ENGLER u. WEISSBERG, Vorgänge d. Autoxydation, Braunschweig 1904.

große Giftigkeit kleiner Ozonmengen entgegen, so daß schon deshalb Ozon dauernd nicht in lebenden Zellen vorkommen kann (1). Auch die älteren Angaben über die Abgabe ozonisierter Luft bei der CO_2-Assimilation haben sich als unrichtig erwiesen (2). Jedenfalls hat SCHOENBEIN das große und dauernde Verdienst, die allgemeine Verbreitung von „sauerstoffübertragenden" Substanzen in lebenden Zellen nachgewiesen zu haben.

Die Art dieser Sauerstoffübertragung war in der Folge andauernd der Gegenstand lebhafter Erörterungen. Zunächst waren es die Meinungen von HOPPE-SEYLER (3) und TRAUBE (4), welche einander gegenüberstanden. HOPPE-SEYLER kam durch seine Untersuchungen über die anaerobe Verarbeitung von Calciumacetat und Ameisensäure durch Bacterien, wobei durch die Zerstörung der COOH-Gruppe CO_2 gebildet wird, zu der Auffassung, daß der hierbei übrig bleibende Wasserstoff in statu nascendi als oxydierendes Agens auftritt. Bei Abwesenheit von O_2 wirkt er reduzierend, bei Gegenwart von O_2 spaltet er den molekularen Sauerstoff und verbindet sich mit einem Atom desselben zu Wasser, während das andere für Oxydationen verfügbar wird. TRAUBES Auffassung weicht darin wesentlich von allen früheren Theorien ab, daß sie nicht eine Wirkung atomistischen Sauerstoffes annimmt, sondern eine Beteiligung des molekularen Sauerstoffes vorsieht. Von der bedeutsamen Tatsache ausgehend, daß Oxydationen nur bei Gegenwart einer gewissen Wassermenge stattfinden und an völlig trockenen Körpern ausbleiben, nahm TRAUBE an, daß der oxydierbare Körper und der freie Sauerstoff auf Wasser in der Weise wirken, daß das H_2O-Molekül in H_2 und O gespalten wird. Der H_2 verbindet sich mit einem ganzen Sauerstoffmolekel zu Hydroperoxyd, während der Sauerstoff von der oxydablen Substanz aufgenommen wird. Während diese Theorien ganz allgemeine Erklärungsversuche von Oxydationen darstellen sollten, gab NÄGELI (5) für den Hergang der vitalen Oxydationen an, daß die Molekel der oxydablen Substanz und die Sauerstoffmoleküle durch eine spezifische Einwirkung des Protoplasmas gleichzeitig gelockert werden, in einen labilen Zustand geraten, welcher sie zu gegenseitiger Bindung geeignet macht. O. LOEWS Vorstellungen über die vitale Oxydation sind aus diesen Ideen hervorgegangen und schließen sich an NÄGELIS Hypothese an. NENCKI und SIEBER (6) betrachteten die lebenden Eiweißmoleküle als leichtoxydable Stoffe, welche molekularen Sauerstoff reduzieren und atomistischen Sauerstoff erzeugen.

In der Folge hat sich nur die Auffassung von TRAUBE allgemeinerer Beachtung seitens der Biologen zu erfreuen gehabt. Schon im Anfange stellten sich Forscher, wie REINKE, WURSTER (7) auf den Boden dieser Hypothese, ja von manchen Seiten wurde behauptet, daß

---

1) W. PFEFFER, Beitr. z. Kenntn. d. Oxydat.vorg. i. leb. Zell. (1889), p. 427. LIEBREICH, Chem. Zentr. (1880), p. 589. — 2) SCUTETTEN, Compt. rend., *44*, 941 (1856). KOSMANN, Ann. Sci. Nat. (4), *18*, 111 (1862). POEY, Compt. rend., *57*, 348 (1863). JAMIESON, Chem. Zentr. (1879), p. 519. — 3) F. HOPPE-SEYLER, Ztsch. physiol. Chem., *2*, 22 (1877); *10*, 35 (1886); Ber. chem. Ges., *10*, 693; *12*, 1551 (1879); Pflüg. Arch., *12*, 1 (1877); *16*, 117 (1883). Üb. d. Entwickl. d. physiol. Chem. (1884), p. 32. E. BAUMANN, Ber. chem. Ges., *16*, 2146 (1883); Ztsch. physiol. Chem., *5*, 244 (1881). — 4) M TRAUBE, Ber. chem. Ges., *15*, 2421 (1882); *16*, 463, 123, 1201; *17*, 1062 (1884); *22*, 1496 (1889). — 5) C. v. NÄGELI, Theorie der Gärung (1879), p. 43. — 6) M. NENCKI u. SIEBER, Journ. prakt. Chem., *26*, 1 (1882). — 7) J. REINKE, Bot. Ztg. (1883), p. 97. WURSTER, Ber. chem. Ges., *20*, 2934 (1887).

sich Peroxyde in lebenden Zellen tatsächlich nachweisen lassen (**1**), womit diese Theorie allerdings eine hohe Bedeutung erlangen würde. Doch wurden diese Ergebnisse bald lebhaft bestritten (**2**). Besonders hat PFEFFER (**3**) Einwände gegen die Annahme erhoben, daß Peroxyde in lebenden Zellen gebildet werden, indem er darauf hinwies, daß künstlich in Zellen eingeführtes H_2O_2 im Zellinhalte abnorme Oxydationswirkungen erzeugt, ferner daß Stoffe, welche, wie Cyanin, durch Hydroperoxyd leicht entfärbt werden, in der Zelle diese Entfärbung nicht erleiden, endlich, daß nach den Erfahrungen von SCHLOSSBERGER und LIEBIG H_2O_2 durch Hefe leicht zerlegt wird. LOEW und BOKORNY (**4**) äußerten sich wiederholt entschieden gegen die Annahme, daß Peroxyde in Zellen entstehen und daß die Sauerstoffübertragung hiermit zusammenhänge. Für die tierische Atmung lehnte PFLÜGER (**5**) die TRAUBEsche Theorie gleichfalls ab.

TRAUBES Anschauungen wurden aber grundlegend für unsere heutigen Kenntnisse von der Natur der in den Zellen vorkommenden sauerstoffübertragenden Substanzen, als er zu der Annahme gekommen war, daß Fermente die Fähigkeit besitzen, freien Luftsauerstoff aufzunehmen und ihn auf andere passive Stoffe zu übertragen bzw. deren Oxydation zu veranlassen. Er sprach schon 1858 von „Verwesungsfermenten (**6**) und hob hervor, daß es zahlreiche derartige Fermente gebe und daß denselben die Vermittlung der Respiration zukomme. 1877 führte TRAUBE (**7**) den Namen „Oxydationsfermente“ ein.

In SCHMIEDEBERGS (**8**) Studien finden wir weiterhin zum erstenmal die Wichtigkeit der Erscheinung in das rechte Licht gestellt, daß das Stattfinden der Oxydation in den Geweben nicht allein von der Leichtigkeit der Oxydierbarkeit des Stoffmaterials bestimmt wird, da z. B. der so leicht oxydierbare Phosphor im Gewebe keine Oxydation erfährt, während Benzylalkohol oder Salicylalkohol rasch oxydiert werden. Diese Arbeiten bildeten den Ausgangspunkt der wichtigen Feststellungen von JAQUET (**9**), wonach wässerige Extrakte tierischer Organe als Sauerstoffüberträger wirken und man daraus die wirksame Substanz, ohne ihre Aktivität zu vernichten, mit Alkohol fällen kann, während Erhitzen auf 100° die wirksame Substanz zerstört. Damit war eine vollkommene Parallele zu den übrigen Enzymen geschaffen und es hat sich die Ansicht immer mehr Bahn gebrochen, daß vitale Verbrennungen in der Sauerstoffatmung durch derartige Oxydasen vermittelt werden.

Ein instruktives Vergleichsobjekt für die katalytische Aktion solcher Stoffe bietet insbesonders das nach BREDIG (**10**) durch Zerstäubung im elektrischen Lichtbogen hergestellte Platinsol, welches imstande ist, auch ohne Zuführung von Hydroperoxyd Guajacharzemulsion zu bläuen, so wie die im Organismus weit verbreiteten Enzyme. Aber gerade hier

---

1) CLERMONT, Compt. rend., *80*, 1591 (1875). MERCADANTE, Ber. chem. Ges., *9*, 53 (1876). — **2**) BELLUCCI, Ebenda, *9*, 83 (1876); *12*, 136 (1879). — **3**) W. PFEFFER, Physiologie, 1. Aufl., I, 374 (1880); Unters. a. d. bot. Inst. Tübingen, I, 678 (1885); Oxydationsvorgänge, l. c. (1889); Ber. bot. Ges., *7*, 82 (1889). — **4**) O. LOEW, Ber. chem. Ges., *22*, 146 (1889). TH. BOKORNY, Ebenda, *21*, 1100, 1848 (1888). — **5**) PFLÜGER, Hermanns Handb. d. Physiol., *4* (2), 93 (1882). — **6**) M. TRAUBE, Theorie d. Fermentwirkungen (1858), p. 49 u. 107. Virch. Arch., *21*, 386. — **7**) TRAUBE, Ber. chem. Ges., *10*, 1985 (1877); *15*, 659 (1882). — **8**) O. SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Pathol., *14*, 288 (1881). — **9**) A. JAQUET, Ebenda, *29*, 386 (1892); So. biol. (9), *4*, 65 (1892). — **10**) BREDIG, Anorgan. Fermente, Leipzig 1901. An die Oxydationskatalysen in makroheterogenen Medien würden sich wohl auch die Ideen NATHANSOHNS (Naturwiss., 1919, p. 909) über kapillarelektrische Vorgänge und Förderung der Oxydation anschließen lassen.

hat eine skeptische Beurteilung der Oxydasenfrage eingesetzt, indem man sich sagte, daß die zum Nachweise der Oxydasen viel benutzten Reaktionen, wie die seit SCHOENBEIN immer wieder herangezogene Guajacprobe, durch viele inorganische und organische Stoffe nicht fermentartiger Natur gleichfalls intensiv gegeben wird. Auf die von G. WOKER (**1**) aufgestellte Theorie, daß die Wirkungen von Oxydase (Peroxydase und Oxygenase), Katalase und Perhydridase einem und demselben aldehydartigen Körper der Gewebe zuzuschreiben sind, soll hier nicht näher eingegangen werden.

In der Tat ist die auf der Oxydation der in jenem Harze enthaltenen Guajaconsäure (SCHAER) (**2**) beruhende Bläuung der Guajactinktur für sich allein für die Gegenwart von Oxydasen keineswegs beweisend, sondern sie tritt mit einer großen Zahl oxydierender Stoffe, wie Eisenchlorid, Chromsäure, Kaliumpermanganat, Brom, Chlor usw. ebenfalls ein. Wenn ihre Erzielung für die Gegenwart von Oxydasen beweisend sein soll, so darf sie nach der Zerstörung der Enzyme durch Erhitzen nicht mehr erfolgen. Neben älteren Arbeiten (**3**) zur Kritik der Guajacprobe sei besonders auf die Mitteilungen von BOLLAND, ALSBERG, COLWELL, FOUARD, WOLFF und SARTORY (**4**) hingewiesen. Kleine Mengen von Chlor, Brom, Jod, sowie von Chlorat, Bromat und Jodat geben in Gegenwart von H_2O_2 die später zu erwähnende Reaktion der Oxydasen mit Pyramidon ebenso intensiv wie mit Guajac (BAUDRAN) (**5**). FOUARD (**6**) beobachtete Katalyse der Hydrochinonoxydation durch die Chloride der seltenen Erden. Besonders sind aber Schwermetalle als wirksame Oxydationskatalysatoren seit langem bekannt. Neben Platin und Osmium (**7**), Kupfer und Kobalt (**8**) sind es besonders Mangan (**9**) und Eisen gewesen, deren energisch katalytische Wirkungen vielfach den Gedanken wachgerufen haben, daß bei den Oxydasen solche Metallkatalysen mitspielen, zumal beide Metalle in tierischen und pflanzlichen Organismen verbreitet vorkommen, ja, das Mangan in Oxydasenpräparaten vorgefunden worden sind. So hat SJOLLEMA (**10**) auf die Analogien von kolloiden Manganlösungen mit Oxydasenpräparaten hingewiesen, und DONY-HÉNAULT (**11**) ist so weit gegangen bei Mangankatalysen unter Anwendungen von Mischungen aus Mangansalz und orga-

---

1) G. WOKER, Ber. chem. Ges., *47*, 1024 (1914); *49*, 2319 (1916); *50*, 672 u. 677 (1917); Arch. sci. phys. Genève (4), *39*, 405 (1915); A. BACH, Ebenda, p. 95; W. MADELUNG, Ber. chem. Ges., *50*, 105 u. 1182 (1917). — **2**) SCHAER, Chem. Zentr. (1885), I, 711; N. WENDER, Österr. Chem.-Ztg., *7*, 533 (1904). — **3**) BR. PAWLEWSKI, Ber. chem. Ges., *30*, 1313 (1897); JAMIESON, Nature, *18*, 539 (1878); WILLCOCK, Proc. Chem. Soc., *20*, 197 (1904). — **4**) A. BOLLAND, Ztsch. analyt. Chem., *46*, 621 (1907); C. L. ALSBERG, Arch. exp. Path. (1908), Suppl., p. 39; H. A. COLWELL, Journ. of Physiol., *39*, 358 (1909); E. FOUARD, Compt. rend., *142*, 796 (1906); J. WOLFF, Ebenda, *146*, 142 u. 781 (1908); A. SARTORY, Soc. biol., *70*, 522, 700, 895, 965, 993 (1911); KIONKA, Ztsch. exp. Pathol., *18*, 188 (1916). — **5**) G. BAUDRAN, Compt. rend., *141*, 330 u. 891 (1905). — **6**) E. FOUARD, Ebenda, *142*, 1163 (1906). — **7**) Osmium: K. A. HOFMANN, Ber. chem. Ges., *45*, 3329 (1912). — **8**) Cu: LOEVENHART, Ebenda, *39*, 130 (1906); Co: CHARITSCHKOW, Chem.-Ztg., *34*, 50 (1910); LEUCHTER, Ebenda, *35*, 1111 (1911). — **9**) Mangan: G. BREDIG u. MARCK, Gedenkboek van Bemmelen (1910), p. 342; J. WOLFF, Soc. biol., *66*, 842 (1909); THUNBERG, Kgl. Fysiograf. S. Lund, *24* (Odenius-Festschr.) (1913), 1; NAZARI, Staz. Sper. Agr. Ital., *43*, 667 (1910); COLGATE, Journ. Soc. Chem. Ind., *32*, 893 (1913). — **10**) B. SJOLLEMA, Chem. Weekbl., *6*, 287 (1909); van Bemmelen-Festschr. (1910), p. 399. — **11**) O. DONY-HÉNAULT, Bull. Ac. Roy. Belg. (1908), p. 105; (1909), p. 342; Bull. Soc. Roy. Soc. Med. Bruxell., 1. Juli 1907; 7. Internat. Physiol.Kongr. Heidelberg (1907); Arch. int. de Physiol., *5*, 39 (1907). Zur Mn-Frage ferner: MAC HARGUE, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 2532 (1914); H. FREUND, Pharm. Zentr.Halle, *55*, 481 (1914).

nischen Kolloiden, wie Gummi oder Dextrin, von „künstlichen Oxydasen" zu sprechen. Wenn dies auch viel zu radikale Folgerungen sind, so ist doch zuzugeben, daß man auf diesem Wege möglicherweise Mangankatalysatoren gewinnen kann, welche geradeso wie natürliche Oxydasen ihre Wirkung beim Kochen ganz oder wenigstens teilweise verlieren. Bemerkenswert erscheint auch die unter den vielen Arbeiten (1) über die Oxydationskatalysen durch Eisenverbindungen hervorzuhebende Angabe von RÖHMANN (2), wonach sich eine komplexe Verbindung von Ferrosalz, Wasserstoffperoxyd und Eiweiß als Kolloid von besonders hohem Oxydationspotential darstellt. Nach DE STOECKLIN (3) ist das Eisentannat ein besonders kräftiger Oxydationskatalysator, der in Gegenwart von H_2O_2 auf Alkohole unter Aldehydbildung einwirkt. WOLFF (4) fand im kolloidalen Ferriferrocyanür einen sehr stark wirksamen Katalysator, der auf Phenole ebenso kräftig wirkt wie die natürliche Laccase. Besondere Bedeutung hat die Eisenfrage durch die Feststellung WILLSTÄTTERS (5) gefunden, daß sehr reine und wirksame Oxydasenpräparate aus Meerrettich neben Erdalkalien Eisen enthalten. BAUDISCH (6) hat für die komplexen Eisensalze von Formaldoxim und Phenolen sehr instruktiv gezeigt, wie hier Säuregegenwart und Lichtwirkung ebenso differente Wirkungen auf die katalysierten Oxydationsvorgänge hervorrufen kann, wie wir sie im pflanzlichen Stoffwechsel sehen.

EULER und BOLIN (7) haben bei einer kritischen Prüfung der Enzymnatur der natürlichen Oxydasen konstatiert, daß man aus Medicago sativa ein Gemisch organischsaurer Kalksalze, welches auch eisenhaltig ist, gewinnen kann, welchem stark katalytische Effekte auf Polyphenole zukommen. Dieses Präparat bestand größtenteils aus Calciumglykolat, -malat und -citrat, mit etwas mesoxalsaurem Kalk. MATSUI (8) fand, daß auch Kohle katalytische Wirkung auf die Oxydation von Hydrochinon ausübt. SPIRO (9) zeigte, daß verdünnte Phenollösung mit H_2O_2 bei Gegenwart von $FeSO_4$ eine Grünfärbung gibt, die bei Zusatz von etwas Alkali in Rotviolett umschlägt (Brenzcatechinbildung).

Da den meisten Enzympräparaten, die man aus Geweben gewinnt, Spuren von Oxydase nach dem Ausweise der Guajacprobe anhaften, so war man ursprünglich der Ansicht, daß auch Diastase und andere Enzyme oxydasische Wirkungen besitzen (10) und daß spezielle Oxydasen nicht zu unterscheiden wären. Erst JACOBSON (11) hat gezeigt, daß man bei Diastase-

1) F. BATTELLI u. STERN, Compt. rend., *142*, 175 (1906); MARTINAND, Ebenda, *148*, 182 (1909); ANDREWS, Journ. Amer. Chem. Soc., *31*, 1035 (1909); COLIN u. SÉNÉCHAL, Compt. rend., *153*, 76 u. 282 (1911); KIKKOJI u. NEUBERG, Biochem. Ztsch., *20*, 523 (1909); MASING, Ztsch. physiol. Chem., *66*, 262 (1910). MADELUNG, Ebenda, *71*, 204 (1911); A. BENRATH, Journ. prakt. Chem., *84*, 324 (1912); *86*, 336 (1912); A. HESSE u. KOOPER, Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mitt., *24*, 301 (1912); CERVELLO u. VARVARO, Arch. exp. Pathol., *68*, 318 (1912); *70*, 369 (1912); MUMMERY, Journ. Soc. Chem. Ind., *32*, 889 (1913). — 2) F. RÖHMANN u. SHMAMINE, Biochem. Ztsch., *42*, 235 (1912). Zur Eisenwirkung auch WARBURG, Ztsch. physiol. Chem., *92*, 231 (1914). — 3) E. DE STOECKLIN, Compt. rend., *147*, 1489 (1908); *148*, 424 u. 1404 (1909). — 4) J. WOLFF, Ebenda, *146*, 1217 u. 1415 (1908); *148*, 946 (1909); Ann. Inst. Pasteur, *23*, 841 (1909); *24*, 789 (1910); Compt. rend., *153*, 139 (1911). — 5) WILLSTÄTTER u. STOLL, Lieb. Ann., *416*, 21 (1918). — 6) O. BAUDISCH, Biochem. Ztsch., *92*, 189 (1918). Über Fe-Katalyse auch DOROSCHEWSKI u. PAWLOW, Journ. russ. phys.chem. Ges., *47*, 1313 (1915). — 7) H. EULER u. J. BOLIN, Ztsch. physiol. Chem., *61*, 1 (1909). — 8) MATSUI, Mem. Coll. Eng. Kyoto, *1*, 386 (1909). Vergleich von anorgan. Katalysatoren u. Oxydasen ferner A. J. EWART, Proc. Roy. Soc. Lond., B, *88*, p. 284 (1914). — 9) SPIRO, Ztsch. analyt. Chem., *54*, 345 (1915). — 10) LINTNER, Ztsch. Spirit.ind. (1886), p. 503. GRÜSS hält noch gegenwärtig an ähnlichen Ansichten fest. — 11) J. JACOBSON, Ztsch. physiol. Chem., *16*, 340 (1892).

präparaten die Wirkung auf Guajac durch höhere Temperaturen ohne Beeinträchtigung der amylolytischen Wirksamkeit aufheben kann. Sodann fand GRÜSS (1), daß Diastase aus Penicillium die Guajacprobe nicht gibt. Seither werden allgemein die Oxydasen als besondere Enzyme angesehen.

An die Stelle der ursprünglich angewendeten Guajacharztinktur traten im Laufe der Zeit verschiedene andere Oxydasenreagentien, phenolartige Stoffe, welche in neutraler oder schwach alkalischer Lösung mit oder ohne H_2O_2 in oxydasenhaltigen Flüssigkeiten intensive Farbenreaktionen geben. WURSTER (2) zeigte, daß alkalische Lösungen von Dimethyl- und Tetramethyl-p-Phenylendiamin zum Oxydasennachweise sehr brauchbar sind. Eine rote Farbenreaktion tritt damit aber auch bei Anwesenheit von H_2O_2 allein ein. Das Metaphenylendiamin-Chlorhydrat gibt nach ERLWEIN und WEYL (3) mit H_2O_2 und mit HNO_2 keine Reaktion, wohl aber mit Ozon. RÖHMANN und SPITZER (4) führten die seither viel gebrauchte Indophenolreaktion ein. Eine verdünnte Lösung von 1 Äqu. α-Naphthol, 1 Äqu. p-Phenylendiamin und 3 Äqu. $NaCO_3$ wird an der Luft durch frischen Organbrei sehr rasch blaugefärbt, während bei Abwesenheit von Oxydasen diese Färbung nur sehr langsam erfolgt. Man kann hierbei auch Dimethyl-p-Phenylendiamin anwenden. Es entstehen hier Farbstoffe aus der Reihe der Indamine und Eurhodine. Bei dieser Reaktion werden 2 Atome O verbraucht. Die Reaktion gelingt allgemein bei pflanzlichen Geweben und Organen. POHL (5) hat darauf aufmerksam gemacht, daß auch einige Pflanzenstoffe nicht enzymatischer Natur, wie Amygdalin und nicht näher bekannte Stoffe aus Tannennadelextrakt (Aldehyde?) positiven Ausfall der Indophenolprobe erzeugen. Weiter empfahlen KASTLE und SHEDD (6) Anwendung von Phenolphthalin, welches bei der Oxydation in Phenolphthalein übergeht. das in leicht alkalischer Lösung die bekannte Rotfärbung zeigt. Eine Blaufärbung erzeugt in Oxydasenlösungen das Ursol D nach UTZ (7). KOBERT (8) führte das Pyramidon als Oxydasenreagens ein. ADLER (9) empfahl das vorzüglich geeignete Benzidin mit H_2O_2 in schwach essigsaurer Lösung. Auch einwertige Phenole lassen sich anwenden. BOURQUELOT (10) benutzte Guajacol, CHODAT (11) Kresol; ebenso wurden Hydrochinon und Pyrogallol in 1—2%iger wässeriger Lösung viel verwendet, ferner auch Orcin. Brauchbar ist ferner Leukorosolsäure in alkalischer Lösung, sodann Aloin in alkoholischer Lösung. Es lassen sich auch nach eigenen Erfahrungen die ungefärbten Hydrierungsprodukte von Indigotin, Methylenblau und anderen Farb-

---

1) J. GRÜSS, Festschrift f. Schwendener (1899), p. 187. — 2) C. WURSTER, Ber. chem. Ges., *20*, 2934 (1887); *21*, 921, 1525, 3195 (1888). — 3) ERLWEIN u. TH. WEYL, Ebenda, *31*, 3158 (1898). — 4) F. RÖHMANN u. W. SPITZER, Ebenda, *28*, 567 (1895). OSTWALD, Ztsch. physik. Chem., *19*, 160 (1896). — 5) J. POHL, Arch. exp. Pathol., *38*. CEVIDALLI, Biochem. Zentr., *3*, Ref. 1830, gibt dasselbe vom Pyridin an. Anwendungen der Indophenolprobe: LILLIE, Journ. Biol. Chem., *15*, 237 (1913), bei Bacterien: RHEIN, Dtsch. med. Woch.sch., *43*, 871 (1917). — LOELE, Fol. haematolog., *18*, 581 (1914). — 6) KASTLE u. SHEDD, Amer. Chem. Journ., *26*, 527 (1901). KASTLE u. BUCKNER, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 478 (1917). — 7) UTZ, Chem.-Ztg., *26*, 1121 (1902). CHLOPIN, Chem. Zentr. (1902), II, 157. ARNOLD u. MENTZEL, Ber. chem. Ges., *35*, 2902 (1902). WIRTHLE, Beckurts Jahresber., 1903, p. 21. — 8) KOBERT, Chem. Zentr. (1903), II, 262. RODILLON, Ebenda, I, 642. — 9) O. u. R. ADLER, Ztsch. physiol. Chem., *41*, 59 (1904). LYLE, CURTMANN u. MARSHALL, Journ. Biol. Chem, *19*, 445 (1914); M. KJÖLLERFELDT, Pflüg. Arch., *172*, 318 (1918). — 10) BOURQUELOT, Soc. Biol., *46*, 896 (1896). BERTRAND, Compt. rend., *37*, 1269 (1903). Nach GRIMMER, Milchwirtsch. Zentr., *44*, 246 (1915), empfiehlt sich die Kombination Guajacol + Äthylperoxyd (ziegelrote Färbung). — 11) R. CHODAT, Arch. Sci. Nat. Genève (4), *24*, 2 (1907).

stoffen zur Feststellung oxydasischer Wirkungen gebrauchen. Nach BACH (1) hat es den Anschein, als ob alle diese oxydierenden Wirkungen auf phenolartige Substanzen durch einen einzigen Oxydasentypus hervorgerufen würden, so daß man von einer spezifischen „Indophenoloxydase" usw. nicht reden kann. BATTELLI und STERN (2) haben von „Polyphenoloxydasen" gesprochen. Doch wird es genügen, den Ausdruck „Phenoloxydasen" zu gebrauchen, da auch Monophenole angegriffen werden. Ob die Oxydation von Anilin in schwach essigsaurer Lösung, Benzidin und anderen aromatischen Aminen nicht doch auf Gegenwart eines besonderen Oxydasentypus zurückzuführen sein wird, muß ebenso erst definitiv entschieden werden, wie die Frage, ob die später noch zu besprechende oxydierende Wirkung von Gewebsenzymen auf Alkalijodide unter Freiwerden von Jod durch besondere Enzyme vermittelt wird. Sicher ist es hingegen, daß die Oxydation von Tyrosin, Phenylalanin und einigen anderen aromatischen Aminosäuren durch einen besonderen Enzymtypus, die Tyrosinase, hervorgerufen wird.

Bei allen diesen Reaktionen ist jedoch nicht zu vergessen, daß die oxydasischen Enzymwirkungen durch mannigfache Ursachen quantitativ verringert, ja zu völligem Verschwinden gebracht werden können. Schon SCHOENBEIN machte die Erfahrung, daß Gerbstoffe, Blausäure, Eisenvitriol und andere Stoffe die Guajacbläuung hemmen. RAUDNITZ (3) sah die gleiche Wirkung von Rhodanwasserstoffsäure. HUNGER (4) hebt hervor, daß nicht nur Gerbstoffe die Oxydasenreaktionen hemmen, sondern auch z. B. der Zucker, welcher in der inneren Flüssigkeit reifer Cocosnüsse gelöst ist. Auch ATKINS (5) hat auf Hemmungen der Oxydasenreaktionen durch stark reduzierende Zellsubstanzen aufmerksam gemacht. Wichtig ist endlich die Hemmung oxydasischer Wirkungen durch freie Säuren, so daß Säuren und Oxydasen offenbar im Gewebe durch semipermeable Membranen geschieden werden müssen (6). Die Oxydasen wirken am besten bei neutraler Reaktion. Vielerorts, wie in den Teeblättern und anderen gerbstoffreichen Organen, ist die Gegenwart von Oxydasen früher oft übersehen worden, und es ist hier nötig, nach dem Vorgange von BERNARD und WELTER (7), vor der Anstellung der Oxydasenprobe die Gerbstoffe zu entfernen, z. B. durch Schütteln des Extraktes mit Hautpulver. Endlich wird man sich zu erinnern haben, daß Antioxydasen in Geweben vorkommen können, welche bis zu einem bestimmten Grade die Oxydasenwirkungen schwächen (8).

Die quantitative Verfolgung oxydasischer Effekte hat man meist an der Hand kolorimetrischer Methoden in den Gewebeextrakten oder am Organbrei direkt, oder an gereinigten Enzympräparaten vorgenommen. Ferner hat CHODAT (9) die Überführung des Pyrogallols in Purpurogallin benutzt, wobei man das Reaktionsprodukt durch Wägung bestimmen kann.

---

1) A. BACH, Arch. Sci. Phys. Genève (4), *33*, 483 (1912); Biochem. Ztsch., *42*, 417 (1912). — 2) F. BATTELLI u. L. STERN, Ergebn. d. Physiol., *12*, 132 (1912); Biochem. Ztsch., *46*, 395 (1912). — 3) R. RAUDNITZ, Ztsch. Biolog., *42*, 91 (1901). — 4) F. W. T. HUNGER, Ber. bot. Ges., *19*, 374 (1901). GRÜSS, Woch.sch. Brau., *18*, 310 (1901). Vgl. auch REED, Bot. Gaz., *57*, 528 (1914). — 5) ATKINS, Notes Bot. School Trinity Coll. Dublin, *2*, 185 (1913); Sci. Progr. Roy. Dublin Soc., *14*, 157 (1914); ib. p. 199; p. 317 (1915); p. 328 (1915). — 6) REED, Bot. Gaz., *57*, 528 (1914); Journ. Biol. Chem., *27*, 299 (1916); BUNZELL, Ebenda, *28*, 315 (1916). — 7) CH. BERNARD u. H. S. WELTER, Ann. Jard. bot. Buitenzorg (2), *10*, 1 (1911). — 8) Vgl. LUBIMENKO, Compt. rend., *160*, 479 (1915). — Über gegens. Beeinfluss. v. Enzymen auch BERCZELLER u. FODOR, Biochem. Ztsch., *84*, 42 (1917). — 9) R. CHODAT, Abderhaldens Handb. biochem. Arbeitsmeth., *3*, 42 (1910). Purpurogalllin: HERZIG, Ber. chem. Ges., *46*, 3601 (1913); DEAN u. NIERENSTEIN, Ebenda, 3868; BACH, Ebenda, *47*, 2125 (1914).

BUNZEL (1) hat, allerdings unter Benutzung eines komplizierten Apparates in anscheinend sehr verläßlicher und genauer Weise die Sauerstoffabsorption durch oxydasenhaltigen Preßsaft als Maß der Fermentwirkung verwendet. Kolorimetrisch wurde der Oxydasengehalt durch EULER und BOLIN (2) mittels der Guajacol-H_2O_2-Reaktion verfolgt, durch VERNON (3) mittels der Indophenolreaktion, BRUNN (4) wendete die Guajacreaktion an. Endlich hat sich die kolorimetrische Methode noch für das Studium der in tierischen Geweben vorkommenden Oxydase benutzen lassen, welche Salicylaldehyd in Salicylsäure überführt, die man mit Hilfe der Eisenchloridreaktion bestimmen kann (5). Selbstredend sind gasovolumetrische Methoden mit Messung des absorbierten Sauerstoffes oder der entwickelten CO_2 mehrfach herangezogen worden (6).

In mehreren Untersuchungen ergab sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxydasenwirkung etwa proportional mit der Quadratwurzel aus der Fermentkonzentration zunimmt, also konform der SCHÜTZschen Regel. Dies fand EULER für die Oxydation der Guajaconsäure zu Tetraguajaconchinon durch die Armoracia-Peroxydase, VERNON für die Indophenolreaktion in tierischen Geweben innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen des verwendeten Naphthols und Diamins. MEDWEDEW (7) hingegen war für die Salicylsäurebildung in Kalbsleber zu dem Ergebnis gekommen, daß die Endkonzentration an Salicylsäure bei relativ hoher Salicylsäurealdehydmenge im Beginn dem Quadrate der Enzymkonzentration direkt und der Quadratwurzel aus der Konzentration des Salicylaldehyds indirekt proportional war. Die Oxydationsgeschwindigkeit erwies sich unter den gleichen Bedingungen proportional der Quadratwurzel aus der Aldehydkonzentration. Für ein Enzympräparat aus Kartoffel hat SLOWTZOFF (8) angegegeb, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei Anwendung von Paraphenylendiamin der Quadratwurzel aus der Fermentmenge proportional ist. Hingegen trat in den eingehenden und exakten Untersuchungen von CHODAT und BACH (9) über die Purpurogallinbildung aus Pyrogallol durch Armoracia-Enzym deutlich hervor, daß bei steigender Peroxydasemenge und konstanter H_2O_2-Menge die erhaltenen Quantitäten von Purpurogallin den verwendeten Fermentmengen proportional waren. Jedenfalls bedarf die Kinetik der Oxydasenwirkung noch vieler Experimentaluntersuchungen, bevor man über die Gültigkeit allgemeiner Beziehungen das letzte Wort sprechen kann (10). Von chemischen Hemmungen auf Oxydasereaktionen sei hier besonders ein höherer H-Ionengehalt genannt, der auch physiologisch in der Zelle als wichtiger Faktor bei Oxydasenwirkungen eingreift (11).

---

1) H. BUNZEL, U. S. Dept. Bur. Plant. Ind., Bull. No. 238 (1912); Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 303 (1912). — 2) H. EULER u. S. BOLIN, Ztsch. physiol. Chem., *61*, 72 (1909). — 3) H. M. VERNON, Journ. of Physiol., *42*, 402 (1911). Benzidinmethode: KJÖLLERFELDT, Pflüg. Arch., *172*, 335 (1918). Vgl. ferner G. B. REED, Bot. Gaz., *61*, 430 (1916); N. FIESSINGER, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 554 (1919). — 4) J. BRUNN, Ber. bot. Ges., *27*, 505 (1909); Spektrophotometr. Messung der Oxydation der Malachitgrün-Leukobase: E. v. CZYHLARZ u. O. v. FÜRTH, Hofmeist. Beitr., *10*, 358 (1907). O. BEGEMANN, Ztsch. allg. Physiol., *16*, 352 (1914). — 5) SALKOWSKI, Zentr. med. Wiss., *32*, 913 (1895). Virch. Arch., *147*, 1 (1897). WAKEMAN, Pharm. Review, *26*, 314 (1908). — 6) Apparatur: O. E. CLOSSON, Biochem. Bull., *3*, 90 (1913). — 7) A. MEDWEDEW, Pflüg. Arch., *65*, 249 (1896); *74*, 193 (1899); *81*, 540 (1900); *103*, 403 (1904). — 8) SLOWTZOFF, Ztsch. physiol. Chem., *31*, 227 (1900). — 9) R. CHODAT u. BACH, Ber. chem. Ges., *37*, 1342 (1904). Ferner R WILLSTÄTTER u. STOLL, Sitz.ber. Bayer. Akad., 9. Febr. 1918. — 10) Vgl. H. EULER, Ergebn. d. Physiol., *9*, 313 (1910). — 11) Hierzu A. M. DEGLI, Internat. agr.techn. Rdsch., *8*, 425 (1917). Für Milch: A. BOUMA u. W. VAN DAM, Biochem. Ztsch., *92*, 385 (1918).

Nicht zu verwechseln mit echten oxydasischen Wirkungen sind die sauerstoffbindenden Eigenschaften vieler Farbstoffe, als deren Repräsentant das Hämoglobin des tierischen Blutes dienen kann. Hier handelt es sich nicht um katalytische Wirkungen, sondern um O-Bindung, die von der Menge des vorhandenen Pigmentes in stöchiometrischem Verhältnis abhängt. Derartige Farbstoffe haben PFEFFER und EWART, sodann SHIBATA bei vielen Bacterien nachgewiesen (**1**), wie Bact. bruneum, cinnabareum, Micrococcus agilis, Staphylococcus citreus, Bacillus ianthinus. Auch eine Hefe (Saccharomyces pulcherrimus) erzeugt nach BEIJERINCK (**2**) ein Chromogen von saurem Charakter, welches bei Gegenwart von Eisensalzen und Sauerstoff ein rotes Pigment liefert. Deswegen kann man RACIBORSKI (**3**) nicht folgen, wenn er die Wirkung der Siebröhren-Oxydase („Leptomin") mit jener des Hämoglobins vergleicht.

Verschiedene dieser Farbenreaktionen sind angewendet worden, um auf mikrochemischem Wege die Oxydationsenzyme in Geweben und Zellen zu lokalisieren. DIETRICH und LIEBERMEISTER (**4**) fanden im Zellinhalte von Bac. anthracis Körnchen, die sehr intensive Indophenolreaktion geben; sie vermuteten, daß diese Gebilde schon intravital als Sauerstoffüberträger fungieren. Ähnliche Schlüsse zog BRANDT (**5**), der diese Granula aber nicht als aus einer einheitlichen Substanz aufgebaut ansah. Hier wäre auch an die Beobachtungen von WARBURG (**6**) zu erinnern, der aus Säugetierleber sauerstoffatmende Körnchen beschrieb, die sich in Extrakten suspendiert isolieren lassen, und nicht die Bedeutung von Fermentniederschlägen, sondern organismenartige Natur haben sollen. LILLIE (**7**) sah die bei der Indophenolprobe färbbaren Partien hauptsächlich an der Grenzfläche von Kern und Cytoplasma. J. LOEB (**8**) betrachtete wieder geradezu den Zellkern als ein Oxydationsorgan der Zelle. Letztere Theorie haben auf Grund mikrochemischer Erfahrungen auch UNNA und seine Mitarbeiter (**9**) verfochten, und zuerst an der Hand der Benzidin-H_2O_2-Probe, später unter Anwendung der Leukobase von Methylenblau unter Zusatz eines Reduktionsmittels (Rongalitweiß), ihre Theorie von den Sauerstoff- und Reduktionsorten der Zelle aufgestellt. Die Kerne färben sich dabei stark blau. Auch auf botanischem Gebiete wurde mehrfach über einschlägige Versuche berichtet (**10**). Ohne hier eine nähere Kritik zu liefern (**11**), sei nur bemerkt, daß man nicht Reduktions- und Oxydationsorte streng scheiden kann, da mit Reduktionen auch immer Oxydationsprozesse irgendwie in Verbindung stehen müssen. Auch NALLI (**12**) wollte in Körnchen und Filamenten des Plasmas den intrazellulären Sitz von Oxydasen erkennen.

---

1) PFEFFER u. EWART, Ber. math.-phys. Kl. kgl. sächs. Ges. d. Wiss., Leipzig, 27. Juli 1896. SHIBATA, Jahrb. wiss. Bot., *51*, 179 (1912). — **2**) M. W. BEIJERINCK, Arch. néerland. Physiol., II, 4 p. 609. — **3**) M. RACIBORSKI, Ber. bot. Ges., *19*, 52 u. 119 (1898); Flora (1898), p. 362. S. H. VINES, Ann. of Bot., *15*, 181 (1901). MOLISCH, Milchsaft u. Schleimsaft (1901), p. 63. — **4**) DIETRICH u. LIEBERMEISTER, Zentr. Bakt., *32*, 858 (1903). — **5**) BRANDT, Ebenda, I, *72*, 1 (1913). G. MARINESCO, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, p. 98 u. 258 (1919). — **6**) WARBURG, Pflüg. Arch., *154*, 599 (1913); *158*, 189 (1914). — **7**) LILLIE, Zentr. f. Physiol. (1902), p. 513. — **8**) J. LOEB, Arch. Entw.mechan., *8*, 689 (1899). — **9**) L. GOLODETZ u. UNNA, Berl. klin. Woch.sch., *49*, 1134 (1912); Dermatol. Woch.sch. (1912), Nr. 1. R. FISCHEL, Wien. klin. Woch.sch., *23*, 1557 (1910); Arch. mikr. Anat., *83*, I, 130 (1913). W. H. SCHULTZE, Zentr. Pathol., Erg.heft 161 (1913). UNNA, Biochemie d. Haut, Jena 1913. GOLODETZ, Ztsch. wiss. Mikr., *31*, 300 (1914). UNNA, Arch. mikr. Anat., *87*, 96 (1915); Chemie d. Zelle, Festschrift, Hamburg 1914; Biochem. Ztsch., *79*, 355 (1917). — **10**) H. SCHNEIDER, Ztsch. wiss. Mikr., *31*, 51 (1914), Ebenda, 478. — **11**) Vgl. OELZE, Arch. mikr. Anat., *84*, 91 (1914); Ztsch. wiss. Mikr., *31*, 43 (1914); Ebenda, 307. DRURY, Proc. Roy. Soc., B, *88*, 166 (1916). DAIN, Journ. russ. phys.-chem. Ges., *46*, 845 (1914). — **12**) NALLI, La Clin. Med. Ital., *48*, 24 (1910). Vgl.

In historischer Hinsicht sei erwähnt, daß für Pflanzenzellen RACIBORSKI (1) zuerst den erfolgreichen Versuch unternommen hat, Oxydasen zu lokalisieren. Er hatte im Inhalte der Siebröhren, wie auch in Milchsaftbehältern starke Oxydasenreaktionen erhalten, und gezeigt, daß auch die Gefäßwände, sowie das Aerenchym und die Intercellulargänge von Wasserpflanzen stark reagieren. Ferner haben KEEBLE und ARMSTRONG (2) die Benzidinreaktion bei ihren Untersuchungen zur Histologie des Cytisus Adami benutzt.

Darstellungsversuche und nähere chemische Prüfung von Oxydasepräparaten sind zuerst von BERTRAND (3) unternommen worden, der die Aufmerksamkeit darauf lenkte, daß die Asche solcher Präparate immer viel Mangan, bis 2,5%, enthält. SLOWTZOFF (4) stellte hierauf aus Kartoffelknollen Oxydasepräparate her, CHODAT (5) ausgezeichnet wirksame Phenoloxydase aus der Wurzel von Armoracia, wobei im ganzen die landläufigen Methoden der Enzymdarstellung nicht verlassen wurden. Schnelles Verarbeiten der Extrakte ist nach BACH (6) sehr wichtig; vorteilhaft erwies sich Vorbehandlung mit 5—10% $MgSO_4$, sodann die fraktionierte Alkoholfällung. BACH (7) benutzte bei der Reinigung auch basisches Bleiacetat, DELEANO (8) empfahl Anwendung von kolloidaler $Fe(OH)_3$-Lösung. So kam man schließlich zu sehr eiweißarmen, aber auch nur Spuren von Mangan einschließenden Präparaten, die manche Forscher als Nichteiweißkörper (9) erklärten, andere als Glucoproteide (10). Nach BACH (11) sind die Präparate stickstoffhaltig und geben die Pyrrolprobe. Die Katalase läßt sich nach KASANSKI (12) von Phenoloxydasen durch Fällung mit 2%iger Pyrogallollösung abscheiden. Am meisten gefördert scheint die Frage von Darstellung und Eigenschaften der Oxydasen durch WILLSTÄTTER und STOLL (13). Aus Armoracia wurde ein sehr wirksames Präparat durch komplizierte Reinigungs- und Fällungsverfahren erhalten, welches 18mal so konzentriert ist, wie BACHS beste Präparate. Es verlor aber in so reinem Zustand rasch seine Wirkung. Es soll sich um ein N-haltiges Glucosid handeln, welches neben Erdalkalien Eisen (wahrscheinlich als wirksamen Bestandteil) einschließt. Die Hydrolyse ergab Pentose und Glucose.

Anwesende Salze beeinflussen nach BIELECKI (14) die Dialyse der Oxydasen. Die Lichtwirkung auf Oxydasen ist mehrfach untersucht worden (15). Bei Gegenwart von Sauerstoff nimmt am Licht die Wirksam-

---

ferner GRÄFF, Frankfurt. Ztsch. Pathol., *11*, Heft 2/3 (1912). A. MEYER, Zentr. Bakt., I, *34* (1903) (Naphtholblau). GRÄFF, Zentr. allg. Pathol. u. pathol. Anat., *27*, 313 (1916). GIERKE, Zentr. Pathol., *27*, 318 (1916). SCHULTZE, Ebenda, *28*, 8 (1917).

1) M. RACIBORSKI, Vgl. die in Anm. 3 citierten Arbeiten und in Bull. Acad. Sci. Cracovie 1905, Juni u. Oktober — 2) FR. KEEBLE u. E. FR. ARMSTRONG, Proc. Roy. Soc., B, *85*, 460 (1912). — 3) BERTRAND, Ann. Chim. et Phys. (7), *12*, 115; Compt. rend., *124*, 1032, 1355 (1897); Bull. Soc. Chim. (3), *17*, 619 u. 753 (1897). — 4) B. SLOWTZOFF, Ztsch. physiol. Chem., *31*, 227 (1900). — 5) R. CHODAT u. A. BACH, Ber. chem. Ges., *37*, 42 (1904). — 6) A. BACH, Ebenda, *43*, 362 u. 364 (1910). — 7) A. BACH u. TSCHERNIAK, Ebenda, *41*, 2345 (1908). Ultrafiltration, Ebenda, *47*, 2122 (1914); Arch. sc. phys. Genève (4), *42*, 56 (1916). — 8) N. T. DELEANO, Biochem. Ztsch., *19*, 266 (1909). — 9) JACOBY, Virch. Arch., *157*, 235 (1899). BACH u. CHODAT, Ber. chem. Ges., *37*, 42 (1904). — 10) A. W. VAN DER HAAR, Ebenda, *43*, 1321 u. 1327 (1910). — 11) A. BACH, Ebenda, *41*, 226 (1908). — 12) A. KASANSKI, Biochem. Ztsch., *39*, 64 (1912). — 13) R. WILLSTÄTTER u. A. STOLL, Lieb. Ann., *416*, 21 (1918). — 14) J. BIELECKI, Biochem. Ztsch., *21*, 103 (1909). — 15) Liter.: FR. BERING, Münch. med. Woch.sch. (1912), p. 2795. C. KREIBICH, Arch. Dermatol., *113*, 529 (1912). FR. SIMON, Biochem. Ztsch., *48*, 410 (1913). Radiumstrahlen einflußlos: E. G. WILLCOCK, Journ. of Physiol., *34*, 207 (1906). A. BACH, Ber. chem. Ges., *41*, 225 (1908). JAMADA u. JODLBAUER, Biochem.

keit langsam ab, ultraviolette Strahlen schädigen am stärksten und auch photodynamische Wirkungen fluoreszierender Farbstoffe äußern sich in einer Schwächung oxydasischer Wirkungen. Säuren schädigen die Oxydasenwirkung (1), was man auch beim Aufsuchen von Oxydasenreaktionen in Pflanzenextrakten zu beachten hat. Geringe Alkalimengen, besonders NH_3, regen nach WOLFF (2) die Oxydasenwirkung an. Angaben über verschiedene lähmende Wirkungen von Giften auf Oxydase wie von Jod, Hydroxylamin, Blausäure, Narcoticis usw. wolle man in den Arbeiten von BACH, VERNON, BATTELLI und STERN einsehen (3).

Auf die Bedeutung des Mangangehaltes vieler Oxydasepräparate ist von BERTRAND großes Gewicht gelegt worden, da man seit langem wußte, welchen großen Einfluß Mangansalze auf Oxydationsvorgänge haben (4). In der Tat geht aus Versuchen von BERTRAND deutlich hervor, wie sehr Manganzusatz die Oxydasewirkung erhöht. Doch ist es durch die neueren Erfahrungen von BACH (5) sehr zweifelhaft geworden, ob die Wirkung von Oxydasen, in dem Maße als sie in immer mehr Mangan armen Präparaten gewonnen werden, auch schwächer wird, und so ist die Ansicht gerechtfertigt, daß die fördernde Manganwirkung keinen Faktor darstellt, welcher direkt bei der Enzymwirkung mitspielt, sondern wir werden nur von Stimulationseffekten in gewöhnlichem Sinne sprechen können. So wie dem Mangan, so wird auch dem in Oxydasenpräparaten konstatierten Eisengehalt eine Rolle bei der Enzymwirkung zugeschrieben, wie seitens SPITZER für die Leberoxydase, von SARTHOU (6) für eine pflanzliche Oxydase aus Schinus molle die „Schinoxydase“ und von WILLSTÄTTER für die Armoraciaoxydase. SARTHOU stellte sich vor, daß die Oxydase ein System bilde, das aus einer sehr leicht spaltbaren Eiweißsubstanz mit Mangan oder Eisen besteht; damit seien Coenzyme verbunden, welche aktivieren und gleichzeitig neue spezifische Eigenschaften erzeugen. Er sprach die Vermutung aus, daß auch kupferhaltige Oxydasen vorkommen dürften. Die Hypothese von G. WOKER, daß die Oxydasen aldehydhaltige Substanzen seien, stützt sich nur auf Parallelen zu einigen Aldehyden, und ist durch die Ergebnisse der Enzymdarstellung in keiner Weise begründet.

Die neuere Entwicklung der Lehre von den Oxydasen wurde sehr stark von den theoretischen Vorstellungen beeinflußt, die man sich an der Hand der oben erwähnten Hypothese von TRAUBE über die Natur der langsamen Verbrennungen herangebildet hatte. Zunächst hatte NASSE (7) 1892 für die Oxydationen im Organismus ausschließlich den Vorgang der

---

Ztsch., *8*, 61 (1908). Wo. OSTWALD, Ebenda, *10*, 1 (1908). C. KREIBICH, Virch. Arch., *222*, 28 (1916). Temperatureinfluß: S. ZILVA, Biochem. Journ., *8*, 656 (1914). J. S. HEPBURN u. BAZZONI, Journ. Franklin Instit., *180*, 603 (1916). Haltbarkeit von Pilzlaccasen soll nach HÉRISSEY, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 798 (1919) relativ groß sein.

1) Säure: A. BACH u. SBORSKY, Biochem. Ztsch., *34*, 473 (1911). G. BERTRAND u. ROZENBAND, Compt. rend., *148*, 297 (1909); Bull. Soc. Chim. (4), *516*, 296 (1909). — 2) J. WOLFF, Compt. rend., *155*, 484 (1912). — 3) A. BACH, Ber. chem. Ges., *40*, 230 u. 3185 (1907). H. M. VERNON, Journ. of Physiol., *44*, 150; *45*, 197 (1912); Biochem. Ztsch., *47*, 374 (1912). BATTELLI u. STERN, Ebenda, *52*, 226 (1913). — 4) Vgl. L. MEYER, Ber. chem. Ges., *20*, 3058 (1887). A. TRILLAT, Compt. rend., *137*, 922 (1903); *138*, 94 u. 274 (1904); Bull. Soc. Chim., *31*, 807 (1904). LIVACHE, Compt. rend., *124*, 1520 (1897). — 5) A. BACH, Ber. chem. Ges., *43*, 366 (1910); Arch. Sci. Phys. Genève (4), *29*, 649 (1910). — 6) J. SARTHOU, Journ. Pharm. et Chim. (6), *11*, 583 (1900); *13*, 464 (1902); Bull. Sci. Pharm., *18*, 671 (1912). 7) O. NASSE, Chem. Zentr. (1892), I, 173. Rostocker Ztg. (1895), Nr. 363. Ref. v. OSTWALD, Ztsch. physik. Chem., *19*, 189 (1896). H. FRIEDENTHAL, Festschr. f. SALKOWSKI (1904). Vgl. auch W. PALLADIN, Biochem. Ztsch., *65*, 129 (1914).

Hydroxylierung herangezogen, und Oxydationen durch Spaltung des O-Molekels ausgeschlossen. Die primäre Sauerstoffwirkung würde sich demnach auf Wasser erstrecken, und dessen OH-Ionen würden mit den oxydablen Stoffen reagieren. NASSE und FRAMM (1) behaupteten, daß in oxydasehaltigen Gewebesäften die Guajacreaktion auch bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff eintreten kann. Durch die Arbeiten von WIELAND hat diese Erfahrung in letzter Zeit erhöhtes Interesse erhalten. Doch versuchte gegen die NASSEschen Versuche PORODKO (2) einzuwenden, daß die beobachtete Bläuung schon durch die geringe Menge des in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoffes verursacht sein konnte.

Während sich eine von VAN'T HOFF (3) entwickelte theoretische Anschauung der Oxydationsvorgänge, die eine Ionisierung des Sauerstoffes und Verbrauch von O-Ionen bei Oxydationsprozessen zu ihrer Grundlage hatte, seitens der Biologen nur geringer Aufmerksamkeit zu erfreuen hatte, kam eine wesentlich auf TRAUBEs Vorstellungen fußende Theorie, welche etwa gleichzeitig ENGLER (4) und BACH (5) aufgestellt hatten, durch die Arbeiten von CHODAT und BACH über die Natur der Oxydasen, schnell zu hoher Bedeutung in der Biochemie. ENGLER und WILD fanden den schwachen Punkt in TRAUBEs Hypothese darin, daß die Oxydationen immer nur durch Vermittlung der Elemente des Wassers zustandekommen sollen, akzeptierten hingegen voll den zweiten wichtigen Teil der TRAUBEschen Anschauungsweise, wonach immer ganze Sauerstoffmolekel in Aktion treten, und sich dabei aus den oxydablen Stoffen zunächst peroxydartige Verbindungen bilden. Es würde sich zunächst um den Übergang des Sauerstoffes aus der Form O=O in die Form —O—O— handeln: „gewöhnlicher Sauerstoff wirkt bei Oxydationen als ungesättigter Komplex und lagert sich zuerst als Ganzes unter Bildung von Superoxyden an." Unabhängig davon kam BACH 1897 durch qualitative Reaktionen, welche den Nachweis von Peroxyden zum Ziele hatten, gleichfalls zum Ergebnis, daß die Umwandlung des passiven in aktiven Sauerstoff durch die Vermittlung von Peroxyden sich abspielt. Es ist also nicht immer H_2O_2 das primäre Produkt der Oxydation, sondern verschiedene Peroxyde, je nach der Natur der oxydablen Substanz. ENGLER nennt diese peroxydbildenden Stoffe „Moloxyde". Als Reaktionen auf Peroxyde kommen in Betracht die sehr empfindliche Gelbfärbung mit Titan-Schwefelsäure, sowie die Chromsäureprobe. Bei letzterer fügt man 4 bis 5 Tropfen CrO_3 und das gleiche Volum Amylalkohol zu, worauf bei Schütteln eine indigoblaue Färbung eintritt (6). Bei allen indirekten Oxydationen, wozu auch die physiologischen gehören, nimmt eine von ENGLER als „Autoxydator" bezeichnete Substanz den Sauerstoff unter Peroxydbildung auf, während eine schwer oxydable Substanz, der „Acceptor", befähigt ist, aus diesem Moloxyd die Hälfte des Sauerstoffes in Empfang zu nehmen (7).

1) NASSE u. FRAMM, Pflüg. Arch., *63*, 203 (1896). — 2) PORODKO, Beihefte bot. Zentr., *16*, 1 (1904). — 3) VAN'T HOFF, Ztsch. physik. Chem., *16*, 471 (1897); Chem.-Ztg., *20*, 807 (1896). Vorlesungen usw., *1*, 223. JORISSEN, Ber. chem. Ges., *30*, 1951 (1897). — 4) C. ENGLER u. WILD, Verh. Naturw. Ver. Karlsruhe, *13*, 71 (1896); Ber. chem. Ges., *30*, 1669 (1897). ENGLER u. WEISSBERG, Ebenda, *31*, 3046 (1898). Kritische Studien üb. d. Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig 1904. — 5) A. BACH, Compt. rend., *119*, 286 (1894); *124*, 951 (1897); Mon. Sci. (4), *20*, I, 321; II, 549 (1906); Arch. Sci. Phys. et Nat. Genève (4), *35*, 240 (1913). — 6) G. GRIGGI, Chem. Zentr. (1893), I, 131. — 7) C. ENGLER u. R. O. HERZOG, Ztsch. physiol. Chem., *59*, 327 (1909). HERZOG u. POLOTZKY, Ebenda, *73*, 247 (1911). G. KASSNER, Verh. Naturf.-Ges. (1904), II, *1*, 187. C. ENGLER, Ztsch. Elektrochem., *18*, 945 (1912); Verh. Naturf.-Ges. (1911), I, 42. J. MEYER, Journ. prakt. Chem., *72*, 278 (1905), erweitert diese Theorie unter Zugrundelegung der

Während BACH im Anfange seiner Untersuchungen sich bezüglich des Vorkommens und der Bildung von Peroxyden in der lebenden Zelle noch sehr zurückhaltend äußerte, kamen CHODAT und BACH später immer mehr auf den Boden der Überzeugung, daß auch bei der vitalen Oxydation ein Stadium der Peroxydbildung anzunehmen sei, und Peroxyde sich in der lebenden Zelle finden müssen. Dem stand nun vorerst im Wege, daß Hydroperoxyd im Rufe eines starken Plasmagiftes stand (1). CHODAT und BACH (2) suchten demgegenüber zu zeigen, daß man Aspergillus niger noch auf 1%iger H_2O_2-Lösung erfolgreich kultivieren kann. Dabei war allerdings unbestimmt gelassen, wie viel die Maximalkonzentration an H_2O_2 in den Zellen betrug und es ist auf die älteren Versuche PFEFFERS (3) hinzuweisen, welche zeigten, daß normalerweise in lebenden Zellen höchstens minimale Spuren von Peroxyd vorkommen können, und daß einigermaßen höhere Konzentration leicht nachweisbare Veränderungen im Zellsaft hervorruft. In der Tat ist es BACH und CHODAT (4) nur mit Hilfe einer einzigen Reaktion gelungen, ihre Ansicht von dem Vorkommen von Peroxydasen in lebenden Zellen zu stützen, welche überdies schwierig einwandfrei zu erhalten ist, und am besten bei Lathraea squamaria gelungen ist. Preßt man Stengel dieser Pflanze gegen Jodkaliumstärkekleister-haltiges Papier, so erhält man sofort einen tiefblauen Abdruck auf demselben. Nun ist diese Reaktion nur bei völliger Abwesenheit von Nitrit für Peroxyd beweisend. Obzwar CHODAT und BACH hervorheben, daß ihr Material keine nachweisbaren Nitritspuren enthalten habe, so hat doch ASO (5) darauf aufmerksam gemacht, daß in einigen Fällen seiner Nachuntersuchung positive Nitritreaktion mit dem GRIESSschen Reagens erhalten wurde. Ferner differiert ASO von CHODAT, indem er die Jodreaktion auch mit gekochtem Saft erhielt, während dieselbe nach CHODAT nach dem Kochen ausbleibt. Aus diesem Ausbleiben schloß CHODAT, daß die Peroxydbildung eine Funktion der Oxydasen sei. Im weiteren Verlaufe der Arbeit kamen CHODAT und BACH (6) immer mehr zu der Auffassung, daß die natürlichen Oxydasen aus zwei Substanzen bestehen, von denen die eine mit dem aufgenommenen Sauerstoff Peroxyde bildet, die andere aber im Vereine mit diesen peroxydartigen Verbindungen die eigentliche Oxydation vermittelt. So erklärten sie die Tatsache, daß ein Zusatz von Cucurbita-Enzym die Wirksamkeit von Lactaria-Oxydase bedeutend erhöht sowie ein Zusatz von H_2O_2 die Wirkung steigert, daraus, daß in dem Cucurbitapräparat ein enzymartiger peroxydartiger Körper enthalten sei, welcher das Pilzenzym stark aktiviert. Sie nannten solche enzymartige aktivierende Stoffe, welche nach Art von Peroxyden wirken, Oxygenasen, die Enzyme hingegen, welche durch diese oder durch H_2O_2 aktiviert werden, Peroxydasen. Es hatte schon ASO vorgeschlagen, das fragliche organische Peroxyd von der Peroxydase durch fraktionierte Alkoholfällung zu trennen. Im Verfolge solcher

---

Vierwertigkeit des Sauerstoffes. HERZFELD u. KLINGER, Biochem. Ztsch., *93*, 324 (1919) stellen sich neuerdings in einen Gegensatz zur ENGLERschen Theorie und sehen das Wesen aller Oxydationen in einer Lockerung der Bindung der Atome im O-Molekel. Sie verzichten auch auf eine Annahme besonderer Oxydationsfermente.

1) O. LOEW, Catalase: U. S. Dept. Agricult., Rep. Nr. 68 (1901); Ber. chem. Ges., *35*, 2487 (1902). BERT, Compt rend., *94*, 1384 (1882). — 2) R. CHODAT u. BACH, Ber. chem. Ges., *35*, 1275 (1902). — 3) W. PFEFFER, Beitr. z. Kenntn. d. Oxydationsvorgänge in leb. Zellen, Leipzig 1889, p. 58. — 4) A. BACH u. CHODAT, Ber. chem. Ges., *35*, 2466 (1902). — 5) K. ASO, Beihefte bot. Zentr., *15*, 208 (1903); *18*, I, 319 (1905); Bull. Coll. Agr. Tokyo, *5*, 481 (1903); *6*, 371 (1905). — 6) CHODAT u. BACH, Ber. chem. Ges., *35*, 3943 (1902).

Versuche schieden CHODAT und BACH (1) nun die Lactaria-Oxydase in zwei Fraktionen; die eine in 40%igem Alkohol unlösliche wirkte nur schwach oxydierend, fungiert nach ihrer Auffassung so wie H_2O_2 als Sauerstoffüberträger und nimmt molekularen O_2 unter Peroxydbildung auf; sie ist eine Oxygenase. Die andere löst sich in 40%igem Alkohol, wirkt nur im Vereine mit H_2O_2 oder mit Oxygenase auf Guajactinktur und stellt die Peroxydase dar. Während reine Oxygenase, für sich allein vorkommend, niemals beobachtet wurde, schwankt der Gehalt an Oxygenase bei den Peroxydasepräparaten stark, so daß man Oxydasen, die wenig Oxygenase enthalten, durch Hinzufügen von oxygenasereichen Fermentpräparaten ebenso wie mit H_2O_2 wirksam machen kann. Übrigens hatten schon KASTLE und LOEVENHART (2) behauptet, daß man die oxydierenden Enzyme als organische Peroxyde auffassen könne. In neuerer Zeit ist mehrererseits versucht worden, die als Oxygenase bezeichnete Fraktion als Oxydationsprodukt von Phenolen (Brenzcatechingruppe) zu deuten (3). Die „Anaerooxydasen" von BOURQUELOT und MARCHADIER (4) waren wesentlich mit den Peroxydasen CHODATS identisch. LINOSSIER (5) hatte ursprünglich ein aus Eiter stammendes Präparat als Peroxydase bezeichnet, welches wohl Guajactinktur mit H_2O_2 bläute, für sich jedoch keine oxydierende Wirkung besaß.

Diese theoretischen Anschauungen sind im Laufe der Zeit namentlich von BACH durch sehr geschickte Parallelen auf dem Gebiete der Tyrosinasen und auch auf jenem der reduzierenden Enzyme weiter ausgebaut worden, worauf noch zurückzukommen sein wird.

Nun darf man nicht außer acht lassen, daß Oxydationen auch ohne freien Sauerstoff durch Entziehung von Wasserstoff oder Dehydrierung zustandekommen können. Darauf hat schon HOPPE-SEYLER aufmerksam gemacht, der zeigte, wie mit H_2 beladenes Palladium energische Oxydationen ausübt, und es darf auch an die Versuche von NASSE und FRAMM erinnert werden, welche bewiesen, daß Guajactinktur auch ohne Sauerstoffzutritt in Gewebesaft eine Bläuung erfahren kann. Es ist mehrfach an die Mitwirkung reduzierender Stoffe in der lebenden Zelle gedacht worden, welche ungesättigten Charakter haben, Wasserstoff leicht anlagern und denselben anderen Stoffen entziehen. So haben FRÄNKEL und DIMITZ (6) vermutet, daß ungesättigte Phosphatide an solchen Prozessen beteiligt seien, und MONTUORI (7) nahm an, daß sich aus Proteinen derartige thermostabile diffundierbare Körper bilden, welche bei Gegenwart von Sauerstoff und bei alkalischer Reaktion Oxydationen dadurch hervorrufen, daß sie anderen

---

1) BACH u. CHODAT, Ber. chem. Ges., *36*, 600 (1903); Ebenda, p. 606. CHODAT, Journ. Suisse de Chim. et Pharm., 1905, No. 46/48; Schweiz. Wochsch. Pharm., *43* (1905). — 2) J. H. KASTLE u. LOEVENHART, Amer. Chem. Journ., *26*, 539 (1901). — 3) J. WOLFF, Compt. rend., *158*, 1125 (1914); Bull. Soc. Chim. Biol., *1*, 3 (1914); Ann. Inst. Pasteur, *27*, 554 (1914). WOLFF u. N. ROUCHELMANN, Compt. rend., *160*, 716 (1915); Ann. Inst. Pasteur, *31*, 92 (1917). M. WHELDALE-ONSLOW, Biochem. Journ., *13*, 1 (1919). Vgl. auch S. G. PAINE, Chem.-Ztg., *37*, 281 (1913). — 4) BOURQUELOT u. MARCHADIER, Journ. Pharm. Chim. (6), *20*, 5 (1903); Compt. rend., *138*, 1432 (1904). — 5) LINOSSIER. Soc. Biol., *50*, 373 (1898). — Dem Vorgehen von GRÜSS, Ber. bot. Ges., *21*, 356 (1903); Ztsch. ges. Brauwes., *27*, 686 (1904), welcher in der Peroxydase das „Reversionsenzym" der Oxydasen sieht, kann man sich aus verschiedenen Gründen nicht anschließen. Zur Oxygenasenfrage auch B. MOORE u. WHITLEY, Biochem. Journ., *4*, 136 (1909). — 6) S FRÄNKEL u. L. DIMITZ, Wien. klin. Wochsch., *22*, 51 (1910). F. THUNBERG, Zentr. Physiol., *23*, 625 (1909). Intermediäre Reduktionsprozesse beim physiol. Abbau: F. KNOOP u. OESER, Ztsch. physiol. Chem., *89*, 141 (1914). — 7) AD. MONTUORI, Sul meccanismo delle ossidazioni Roma 1911, Mem. Soc. Ital. Sci. (3), *16*, 237 (1910).

Stoffen H_2 entziehen. Schließlich hat in neuester Zeit PALLADIN (**1**) eine wesentliche Rolle der Atmungspigmente darin erblickt, daß sie durch Hydrierung in die Chromogene übergehen und so Oxydation anderer Stoffe durch Wasserstoffentziehung hervorrufen. Die theoretisch-chemische Kenntnis dieser wichtigen Prozesse ist derzeit noch sehr gering. BACH (**2**) hat im Anschlusse an seine Studien über die Katalyse der Phosphorsäurebildung aus Hypophosphit durch Palladium die Meinung aufgestellt, daß es sich um eine hydrolytische Oxydation unter Spaltung des Wassers und Aufnahme des O desselben handle nach dem Schema $PO_2H_3 + 2\,H_2O = PO_4H_3 + 2\,H_2$. Unter Zugrundelegung der Vierwertigkeit des O kann man Wasser als ungesättigte Verbindung von der Form $H_2{=}O{<}$ auffassen, und bei gleichzeitiger Anwesenheit der Ionen $H^{\cdot}$ und OH' wäre es denkbar, daß Ionen und ungesättigte Molekel sich zu den labilen Komplexen $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}{>}O{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}$ und $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{HO}{>}O{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}$ vereinigen. Die letztere Verbindung, das hypothetische Oxyperhydrid, spielt nach BACH genau die parallele Rolle bezüglich der H-Abgabe, wie Peroxyd hinsichtlich der O-Abgabe. Ist ein Körper zugegen, welcher wie Methylenblau leicht H anlagert, so zerfällt das Perhydrid. WIELAND (**3**) hat in bemerkenswerten Versuchen gezeigt, daß man in der Tat ausgiebige Oxydationen unter Sauerstoffausschluß mittels Palladiumschwarz-Katalyse bei Aldehyden, Alkoholen, Säuren, Kohlenhydraten und Phenolen erreichen kann, wenn man einen Körper, der H anlagert, wie Benzochinon oder Methylenblau, hinzufügt. WIELAND verzichtet vollkommen auf die Zuhilfenahme von Perhydrid und Peroxyd bei der Oxydation und Reduktion und denkt sich z. B. die Aldehydoxydation ausgehend von dem Aldehydhydrat unter Wasseranlagerung durch Verlust von Wasserstoff:

$$R \cdot C\begin{matrix} \diagup OH \\ - OH \\ \diagdown H \end{matrix} \rightarrow R \cdot C\begin{matrix} \diagup OH \\ = O \end{matrix} + H_2$$

Bei Sauerstoffgegenwart würde natürlich der Wasserstoff entziehende Körper der Sauerstoff selbst sein.

Wenn wir an die spezielle Behandlung der bisher bekannten Oxydasen schreiten, so wird es sich empfehlen von denjenigen auszugehen, welche auf Phenole einwirken, weil diese am besten studiert sind. So weit man sehen kann, lassen sich diese Enzyme in zwei Typen einreihen: jenen nach der alsbald zu erwähnenden BERTRANDschen Laccase, welche auf eine große Zahl ein- und mehrwertiger Phenole wirken, ohne daß man sichere Spezifität der einzelnen Enzyme annehmen könnte. Dies sind die Phenoloxydasen. Davon sicher verschieden ist der Typus der Tyrosinase, welche auf eine beschränkte Zahl aromatischer N-haltiger und N-freier Stoffe mit Phenol-OH einwirkt, darunter auf Tyrosin, welches die Phenoloxydasen nicht verändern.

---

1) W. PALLADIN u. TOLSTAJA, Biochem. Ztsch., *49*, 381 (1913); Ber. bot. Ges., *31*, 80 (1913). — **2**) A. BACH, Ber. chem. Ges., *42*, 4463 (1909). Oppenheimers Handb. d. Biochemie, Erg.bd. 1913, p. 151. — **3**) H. WIELAND, Ber. chem. Ges., *45*, 2606 (1912); *46*, 3327 (1913); *47*, 2085 (1914). BACH, Ebenda, p. 3864. BREDIG, Ebenda, *47*, 546 (1914). O. LOEW, Ebenda, p. 2462. R. WILLSTÄTTER u. SONNENFELD, Ebenda, p. 2801 (1914). Übersicht bei C. OEHME, Naturwiss., 1915, p. 362. Autoxydation aromat. Aldehyde: H. STAUDINGER, Ber. chem. Ges., *46*, 3530 (1913); vgl. auch THUNBERG, Skand. Arch. Physiol., *30*, 285 (1913). BERCZELLER u. SZEGŐ, Biochem. Ztsch., *84*, 1 (1917).

Ältere Einteilungen wie jene von BOURQUELOT (1), der die kochfesten Ozonide, echte Oxydasen und indirekte Oxydasen unterschied; ferner jene von GRÜSS (2), welcher drei Gruppen nach der Widerstandsfähigkeit gegen Alkohol und dem Verhalten zu Hydroperoxyd annahm, kommen derzeit nicht mehr in Frage. Ich möchte aber auch die von BATTELLI und STERN (3) angenommene Unterscheidung von Oxydasen und „Oxydonen", von welchen die letzteren sich durch ihre Unlöslichkeit in Wasser und ihre geringe Resistenz gegen Alkohol charakterisieren sollen, nicht als zwingend anerkennen.

§ 21.

Phenoloxydasen.

Auch bei niederen Pflanzen sind solche Enzyme verbreitet. Bei Bacterien kann man zum Nachweise von Phenoloxydasen dem Agarnährboden nach dem Vorgange von SCHULTZE und KRAMER (4) eine Mischung von Dimethyl-p-Phenylendiamin-Chlorhydrat mit einer alkalischen Lösung von α-Naphthol zusetzen, und so an der um die Kolonien entstehenden Färbung die Enzymgegenwart erkennen. Die Färbung bleibt an den Kolonien haften und dringt nicht in den Nährboden ein. Nach dieser Methode färben sich Granula in den Bacterienzellen.

SCHULTZE (5), welcher diese Methode zuerst benutzte, sah deutliche Reaktion bei Bac. pyocyaneus, fluorescens capsulatus, anthracis, subtilis und Vibrio cholerae asiaticae. Die Reaktion blieb aus bei Staphylococcus pyogenes aureus, Bac. dysenteriae, pneumoniae Finkler-Prior. Offenbar spielt auch bei der Orseillebereitung aus Lecanorsäure-haltigen Flechten die Phenoloxydase der in der Orseillegärung tätigen Bacterien eine Rolle (6).

Ein Phenoloxydase-artiges Enzym ist nach ISSAJEW (7), GRÜSS, HARDEN und ZILVA (8) auch in der Bierhefe enthalten, während BACH (9) die Gegenwart von Peroxydase in Hefe in Abrede stellt und die oxydierende Wirkung als Säureeffekt deutet. Interessant ist die von BACH (10) beobachtete Hemmung der Zyminwirkung durch Peroxydase. Der mit den Saccharomyceten verwandte Monascus purpureus enthält nach PIEDALLU (11) eine wirksame Oxydase.

Die grundlegenden Beobachtungen über Phenoloxydasen bei höheren, Pilzen reichen, wie erwähnt, bis auf SCHOENBEIN zurück, und BERTRAND (12), der Entdecker der Laccase, verglich die von ihm und BOURQUELOT (13)

---

1) BOURQUELOT, Journ. Pharm. et Chim. (6), *5*, 465 (1897). — 2) J. GRÜSS, Ber. bot. Ges., *16*, 129 (1898). — 3) F. BATTELLI u. L. STERN, Biochem. Ztsch., *52*, 226 u. 253 (1913); *63*, 369 (1914). VAN HERWERDEN, Arch. internat. Physiol., *14*, 85 (1914). L. STERN, Mechanism. d. Oxydationsvorgänge im Tierorganism., Jena 1914. BATTELLI u. STERN, Compt. rend. Soc. Biol., *77*, 240 (1914). LOPEZ-PEREZ, Ebenda, *79*, 326. EINBECK, Biochem. Ztsch., *95*, 296 (1919). — 4) G. KRAMER, Zentr. Bakt., I, *62*, 394 (1912). — 5) W. H. SCHULTZE, Ebenda, *56*, 544 (1910). Tuberkelbazillus: BAUDRAN, Compt. rend., *142*, 657 (1906). — 6) Vgl. CZAPEK, Zentr. Bakter., II. Orceinbildung durch Peroxydase: J. WOLFF, Compt. rend., *155*, 1031 (1912); Biochem. Bull., *2*, 53 (1912). — 7) W. ISSAJEW, Ztsch. physiol. Chem., *62*, 138 (1904). J. GRÜSS, Wochsch. f. Brau., *25*, 66 (1908). — 8) A. HARDEN u. S. ZILVA, Biochem. Journ., *8*, 217 (1914). — 9) A. BACH, Fermentforsch., *1*, 197 (1915); Arch. Sci. Nat. Genève (4), *39*, 497 (1915). — 10) A. BACH, Ber. chem. Ges., *39*, 1664 (1906). — 11) PIEDALLU, Compt. rend., *148*, 510 (1909). — 12) BERTRAND, Ebenda, *123*, 463 (1896). — 13) BOURQUELOT u. BERTRAND, Ebenda, *121*, 783 (1895); *123*, 260, 315, 423 (1896); Bull. Soc. Mycol. (1896) p. 18 u. 27; Journ. Pharm. et Chim. (6), *4*, 145, 241 (1896).

ebenfalls untersuchte und als Pilzlaccase bezeichnete Oxydase mit dem Enzym aus dem Milchsafte des japanischen Lackbaumes. Das Pilzenzym erstreckt nach diesen Forschern seine Wirksamkeit auf Anilin, o- und p-Toluidin, o-, m- und p-Kresol, Hydrochinon, Pyrogallol, Resorcin, Guajacol, Eugenol, auch auf das in Wasser unlösliche o-, m- und p-Xylenol. α-Naphthol gibt Violettfärbung, β-Naphthol aber keine Färbung. Essigsäurezusatz fördert die Wirkung. Cousin und Hérissey (**1**) fanden, daß die Phenoloxydase aus Russula delica und Lactaria controversa Thymol zu Dithymol oxydiert, aus Eugenol Dehydrodieugenol erzeugt, ebenso aus Isoeugenol und Carvacrol die entsprechenden Dehydro-Diphenole. Nach Wolff (**2**) wirkt die Russula-Oxydase am besten bei Phenolphthaleinneutralität, und die Wirkung auf aromatische Stoffe wird ungleich durch die Gegenwart verschiedener Salze beeinflußt. Kastle (**3**) gewann eine haltbare Glycerinlösung der Oxydase aus Lepiota americana und untersuchte ihre Wirkung auf Leukorosolsäure, Phenolphthalinäthylester und Aloin. In Amanita verna wurde Oxydase vermißt. Polyporus squamosus enthält Laccase, P. adustus nicht (**4**). Chodat (**5**) untersuchte das Gesetz der Wirkung an der Oxydase aus Lactaria vellerea auf Pyrogallol und fand die ausgeschiedene Purpurogallinmenge genau proportional zur angewendeten Fermentmenge. Alle diese Autoren hatten keine Schwierigkeiten wirksame Enzymlösungen durch Extraktion des Pilzmaterials zu gewinnen. Doch konnte Pringsheim (**6**) erfahren, daß es nicht in allen Fällen möglich ist, im Preßsafte auf Pilzen Oxydase nachzuweisen. Von Schimmelpilzen wird oft reichlich Oxydase in die Kulturflüssigkeit ausgeschieden, wie Gautier (**7**) bei Aspergillus und Raciborski bei Alternaria tenuis gefunden haben.

Über Oxydasen bei Algen fehlen Untersuchungen bis auf die Angaben von Segers-Laureys (**8**), der im Schleim von Fucus, bei Laminaria und Chondrus Oxydasenreaktionen fand, und von Atkins (**9**), der die Fermentlokalisation in Meeresalgen untersuchte. Bezüglich der Moose wird in der Literatur nichts erwähnt.

Die ersten Beobachtungen über Oxydasen bei höheren Pflanzen wurden 1883 durch Yoshida (**10**) am Milchsafte des japanischen Lackbaumes, Rhus vernicifera, gemacht. Derselbe färbt sich an der Luft schnell dunkel. Er enthält, wie später Bertrand (**11**) nachwies, ein leicht oxydables Phenol, das Laccol, und eine beim Kochen unwirksam werdende, die Oxydation katalysierende Substanz, die Laccase. Dieses Enzym oxydiert Hydrochinon zu Chinon, wirkt auf Pyrogallol, Gallussäure und Tannin, und bläut auch

---

1) H. Cousin u. Hérissey, Journ. Pharm. et Chim. (6), *26*, 487 (1907); *28*, 49 (1908); Soc. Biol., *63*, 33 (1907); Compt. rend., *146*, 1413 (1908); Bull. Soc. Chim. (4), *3/4*, 1066, 1070 (1908); Journ. Pharm. et Chim. (7), *2*, 49 (1910). Haltbarkeit des Russulaenzyms: Hérissey, Compt. rend., Soc. Biol. *82*, 798 (1919). — **2**) J. Wolff, Compt. rend., *148*, 500 (1909); *149*, 467 (1909). Über Wirkung auf Diphenole ferner A. Rusconi, Biochim. e Terap. Sper., *3*, 59 (1912). — **3**) J. H. Kastle, Publ. Health and Marine Hospit. Service U. S. Hyg. Lab., Bull. Nr. 26 (1906). Acceleration durch aromat. Stoffe: Amer. Chem. Journ., *40*, 251 (1908). — **4**) Buller, Ann. of Bot., 1906, p. 49. E. M. Prior, Journ. Ecol. Biol., *8*, 249 (1913). — **5**) R. Chodat, Bull. Herb. Boiss. (2), *5*, 413 (1905); Arch. Sci. Phys. Genève, *19*, 500 (1905). — **6**) H. Pringsheim, Ztsch. physiol. Chem., *62*, 386 (1909). Über Hutpilze noch P. Sée: Les diastases oxyd. des champignons, Paris 1910. J. Zellner, Monatsh. Chem., *30*, 655 (1909). Euler, Ark. för Kemi, *1*, 365 (1904). — **7**) L. Gautier, Bull. Sci. Pharm., *14*, 191 (1907). M. Raciborski, Bull. Acad. Sci. Cracovie, Oktober 1905. — **8**) Adr. Segers-Laureys, Recueil Inst. Bot. Léo Errera, *9*, 81 (1913). — **9**) W. R. G. Atkins, Sci. Proceed. Roy. Dublin Soc., *14*, 199 (1914). — **10**) Yoshida, Journ. Chem. Soc. (1883). — **11**) Bertrand, Compt. rend., *118*, 1215 (1894); *120*, 266; *121*, 166 (1895); *122*, 1132 (1896); *145*, 340 (1907); Bull. Soc. Chim. (4), *1*, 1120 (1907). Vgl. auch Hérissey u. Doby, Journ. Pharm. Chim., *30*, 289 (1909).

Guajactinktur. Ihr Wirkungskreis erstreckt sich auf viele zwei- und mehrwertige Ortho-, Meta- und Paraphenole, sowie auf Polyamine. Sie ist schon gegen Spuren von Säuren sehr empfindlich. Daß BERTRAND in der Asche seiner Laccasepräparate sehr viel Mangan fand, und welche Rolle er diesem Bestandteile bei der Enzymwirkung zuteilte, wurde schon erwähnt. In Milchsäften sind übrigens Phenoloxydasen stets reichlich zugegen. SPENCE (1) untersuchte das oxydasische Enzym aus dem Kautschukmilchsaft von Hevea näher und fand, daß es ein stickstoffhaltiger, jedoch nicht eiweißartiger Stoff sei, welcher mit Ammoniak Pyrrol liefert und Pentosenreaktionen gibt. In Gummiarten werden Oxydasen regelmäßig gefunden und BERTRAND (2) wies zuerst beim arabischen Acaciagummi auf die Oxydasenreaktionen hin.

Es ist bekannt, daß die Gewebe höherer Pflanzen in lebhaftem Wachstum stets reichlich Phenoloxydasen führen, so daß BEGEMANN (3), der viele Angaben über Lokalisation und Verbreitung liefert, geradezu von ubiquitärem Vorkommen spricht. Wenn CLARK (4) bei seinen an der Hand der Guajacprobe angestellten Untersuchungen über Oxydasenverbreitung in bestimmten Fällen positive Reaktion vermißte, so wird dies in allen Fällen an einer Hemmung der Reaktion durch Begleitstoffe, wie Tannin u. a., gelegen gewesen sein. Doch hat man, wie EULER und BOLIN (5) hervorgehoben haben, bei der Annahme von Oxydasen kritisch zu sein, da organischsaure Kalksalze und andere nicht enzymatische Stoffe der Gewebe leicht durch Oxydationsreaktionen die Gegenwart von Phenoloxydasen vortäuschen können.

Nach WHELDALE (6) könnte auch Brenzcatechin die Rolle eines Sauerstoffüberträgers in lebenden Zellen spielen. Massenhaft ist Phenoloxydase in Keimpflanzen enthalten und das Enzym aus Malz (Spermase) wurde schon frühzeitig durch ISSAJEW (7) und durch GRÜSS näher untersucht. Über die Oxydase der Cocosmilch berichtet HUNGER (8). Der Oxydasengehalt von Früchten ist gleichfalls reichlich. ASO und SAWAMURA (9) wiesen in der Frucht von Diospyros kaki ein Enzym nach, welches auf Tannin einwirkt. BASSETT und THOMPSON (10) berichten über ähnliche Enzyme aus Apfel, Birne und Walnuß. Dieselben bilden sich nach dem Abfallen der Früchte und nach Verletzungen besonders reichlich, und wirken am besten in schwach saurer Lösung. HUBER (11) fand die Oxydase aus Birnen noch in mehrere Jahre hindurch aufbewahrten Früchten wirksam. Bananen enthalten in allen Stadien der Reifung Peroxydase (12). Bei der Fruchtreife von Capsicum wurde eine Verminderung der Oxydasen gefunden (13).

---

1) D. SPENCE, Biochem. Journ., *3*, 165 u. 351 (1908). Für Ficus: V. CAYLA, Soc. Biol., *65*, 128 (1908). N. T. DELEANU, Bull. Acad. Roumain., *4*, 345 (1916). — 2) Vgl. auch BOURQUELOT, Soc. biol., *49*, 25 (1897). STRUVE, Lieb. Ann., *163*, 160. — 3) O. BEGEMANN, Ztsch. allg. Physiol., *16*, 603 (1914); Pflüg. Arch., *161*, 45 (1915). — 4) E. D. CLARK, The Plant Oxidases, Dissert. New York 1910. — 5) H. EULER u. BOLIN, Ztsch. physiol. Chem., *61*, 1 (1909); Ztsch. physik. Chem., *69*, 187 (1909); Ztsch. physiol. Chem., *57*, 80 (1908). FALK, MC GUIRE u. BLOUNT, Journ. Biol. Chem., *38*, 229 (1919). Oxydase aus Luzerne: H. BUNZEL, Journ. of Biol. Chem., *20*, 697 (1915). — 6) M. WHELDALE, Proc. Roy. Soc., B, *84*, 121 (1911). — 7) W. ISSAJEW, Ztsch. physiol. Chem., *45*, 331 (1905). — 8) F. W. T. HUNGER, ref. Botan. Zentr., *99*, 305 (ex 1902). Sojabohne: STREET u. BILEY, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 853 (1915). — 9) K. ASO, Botan. Mag. Tokyo, *14*, 179 u. 285 (1900). SAWAMURA, Bull. Agr. Coll. Tokyo, *5*, 237 (1902). — 10) H. P. BASSETT u. THOMPSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 416 (1911). Oxydase aus Ecballium: A. BERG, Compt. rend. Soc. Biol., *74*, 63 (1914). — 11) P. HUBER, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *48*, 393 (1910). — 12) E. M. BAILEY, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 1706 (1912). — 13) ATKINS u. SHERRARD, Sci. Proc. Dublin Soc., *14*, 328 (1915).

Auch in Blüten, besonders in den Sexualteilen, ist Phenoloxydase meist nachzuweisen. DOBY (1) befaßte sich mit dem Enzym in weiblichen Maisblüten, in Hinblick auf das Braunwerden der Narben. Das Enzym verhielt sich hier, so wie anderwärts, nicht wie eine eiweißartige Substanz. Oxygenase wurde nur im Griffel des Maises gefunden, Peroxydase in allen Blütenteilen. Verschiedene Angaben über Blütenoxydasen enthält eine Arbeit von BROOKS (2).

MAQUENNE (3) führte mit Recht das bei Blättern so verbreitete Schwarzwerden beim Absterben auf Oxydasenwirkungen zurück. Auch die Farbe des schwarzen Tees wird nach ASO und POZZI-ESCOT (4) durch eine Oxydase, die auf die Gerbsäure einwirkt, hervorgerufen. Die Rötung der Sumachblätter im Laufe der Vegetationsperiode soll ebenfalls mit einer auf das Tannin einwirkenden Oxydase zusammenhängen. Das Schwarzwerden der Blätter von Baptisia unter dem Einflusse einer Oxydase studierte EMERSON (5). Eine Reihe von weiteren Arbeiten befaßt sich mit der Oxydase aus Nicotianablättern (6). Hier wird berichtet, daß die Enzymmenge, sobald die Blätter ausgewachsen sind, sich allmählich vermindert. Die Oxydasen aus Araliaceenblättern studierte VAN DER HAAR (7), welcher die Peroxydase aus Hedera für eine Glucoproteid-artige Substanz erklärt. VADAM (8) konstatierte in Stengeln und Blättern von Helleborus eine Oxydase, welche in der Asche Eisen, jedoch kein Mangan enthielt. Aus Blättern von Corchorus olitorius wurde eine Oxydase durch KHOURI (9) beschrieben. Bei variegaten Blättern wurde allgemein in den chlorophyllfreien Partien mehr Oxydase gefunden als in den grünen (10), ohne daß man über die Bedeutung dieses Befundes sich hätte bisher Rechenschaft geben können. Bei der Blattrollkrankheit der Zuckerrübe fand BUNZEL (11) den Oxydasegehalt 2—3mal größer als normal und ROSE (12) fand in pilzkranker Apfelbaumrinde stärkere Oxydasenreaktion, so daß man vermuten darf, daß die intensivere Atmung bei parasitären Erkrankungen auch allgemein eine Vermehrung der Oxydasen mit sich bringt. Die Oxydasewirkung der einzelnen Organe einer Pflanzenart ist übrigens auch sehr verschieden (13).

Merkwürdig und bisher nicht aufgeklärt ist das von RACIBORSKI (14) aufgefundene Verhalten sehr junger Gefäß- und Tracheidenwände. Diese geben Oxydasenreaktion, am schönsten mit Benzidin-H_2O_2, während ganz alte Tracheen oxydasefrei sind. Es ist RACIBORSKIS Angaben nicht zu ent-

1) G. DOBY, Ungar. Akad. Wiss. Budapest 1912; Biochem. Ztsch., *64*, 111 (1914). — 2) B. T. BROOKS, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 67 (1912). — 3) L. MAQUENNE u. DEMOUSSY, Compt. rend., *149*, 957 (1909); Rev. gén. Sci. pur. appl., *21*, 196 (1910). — 4) ASO u. E. POZZI-ESCOT, Chem. Zentr. (1903), I, 243. WAGHEL, Chem.-Ztg. (1903), p. 280. SAWAMURA, Bull. Imp. Centr. Agr. Exp. Sta. Japan, *2*, 75 (1914). — 5) J. T. EMERSON, Bull. Torr. Bot. Club, *31*, (1905). E. D. CLARK, Journ. of Biol. Chem., *21*, 645 (1915). — 6) Lit. O. LOEW, U. S. Dept. Agr. Washington (1899); Zentr. Bakt., II, *7*, 673 (1901). M. BETTING, Chem. Zentr., 1910, I, 1043. HUNGER, Bot. Zentr., *99*, 305. OOSTHUIZEN u. SHEDD, Journ. Amer. Chem. Soc.. *35*, 1289 (1913). — 7) A. W. VAN DER HAAR, Ber. chem. Ges., *43*, 1327 (1910); *50*, 672 (1917); Dissert. Bern, Utrecht 1913. — 8) VADAM, Justs Jahresber., 1899, II, 63. Für Vitis: CH. CORNU, Journ. Pharm. et Chim. (6), *10*, 342 (1899). — 9) KHOURI, Justs bot. Jahresber. (1900), II, 44. — 10) Vgl. C. A. SCHWARZE, Biochem. Bull., *2*, 183 (1912). — 11) H. BUNZEL, Biochem. Ztsch., *50*, 185 (1913); U. S. Dept. Agr. Bur. Plant. Ind., Bull. Nr. 277 (1913); Journ. Agric. Res., *2*, 373 (1914). — 12) D. H. ROSE, Bot. Gaz., *60*, 55 (1915). — 13) Vgl. H. BUNZEL, Journ. of Biol. Chem., *24*, 91 u. 103 (1916). Die Bedeutung für die Atmung: G. B. REED, Ebenda, *22*, 99 (1915). APPLEMAN, Amer. Journ. of Bot., *5*, 223 (1916). E. W. SCHMIDT, Naturwiss. Wochsch., *10*, 257 (1911). — 14) M. RACIBORSKI, Bull. Acad. Cracovie, Octobre 1905.

nehmen, ob es sich hier um einen thermolabilen Stoff handelt. Für die in der Auskleidung der Intercellularräume von Wasserpflanzen vorkommende Substanz, die gleichfalls Oxydasenreaktionen gibt, meint RACIBORSKI sicher keine Enzymnatur annehmen zu dürfen. ATKINS (**1**) fand reichlich Oxydase im Phellogen und in Sklerenchymzellwänden, doch ist wohl auch hier die Enzymnatur des in Frage stehenden Stoffes noch zu erweisen.

Auch aus unterirdischen Sprossen, Knollen und Wurzeln sind viele interessante Befunde bezüglich Oxydasen zu verzeichnen. Mit dem Nachweis der Oxydase in Kartoffelknollen hat sich unter Benutzung der Reaktion mit Ursoltartrat-H_2O_2 besonders GRÜSS (**2**) beschäftigt, der ihre wesentlichen Eigenschaften feststellte. Nach Verletzungen ist die Oxydasenreaktion verstärkt. Das gleiche konstatierte KRASSNOSSELSKY (**3**) bei der Peroxydase in verletzten Zwiebeln. Bei der Nachreife der Kartoffel findet nach APPLEMAN (**4**) eine langsame Vermehrung der Oxydase statt. Am Ende der Ruheperiode ist die Oxydasenreaktion stärker als bei unreifen Knollen. Über die bei Krankheiten der Kartoffelknollen stattfindenden Veränderungen des Oxydasengehaltes hat DOBY (**5**) Studien angestellt. Mit den Verhältnissen der Peroxydase in Zuckerrüben befaßt sich bisher bloß eine Arbeit von ERNEST (**6**). Die Oxydase aus Rhaphanuswurzeln ist nach COLIN und SÉNÉCHAL (**7**) vielleicht eisenhaltig. Das von ROSENFELDT (**8**) aus Rhaphanus isolierte Präparat war sehr kalkreich und krystallinisch, woraus man schließen kann, daß es sich um ein ähnlich aus organischsauren Kalksalzen bestehendes Präparat von Oxydasereaktionen gehandelt haben dürfte, wie es von EULER aus Medicago sativa dargestellt worden ist. Die Peroxydase aus der Wurzel von Armoracia rusticana ist von CHODAT und BACH sowie von WILLSTÄTTER dargestellt worden, und es wurde bereits erwähnt, daß sie der letztgenannte Forscher als N-hältiges Glucosid anspricht, das Erdalkalien und Eisen einschließt. Auch STOECKLIN (**9**) hebt hervor, daß sein Präparat kein Mangan, wohl aber Kalk enthalten habe und nicht eiweißartiger Natur gewesen sei. EULER (**10**), der hier die Reaktionskinetik mit Hilfe der Guajaconsäure-H_2O_2-Reaktion verfolgte, betont, daß es sich hier um ein richtiges Enzym handelt. Nach CARLES (**11**) soll der eigentümliche Geruch der Valerianawurzel erst beim Trocknen durch eine oxydasische Wirkung entstehen. Das Enzym ist Mn-haltig, wirkt auf Guajac, Guajacol und Hydrochinon. Nach LÉPINOIS (**12**) enthalten Aconitum- und Belladonnawurzel eine auf Guajac, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol wirksame Oxydase. Sehr reichlich enthalten Oxydase heterotrophe Blütenpflanzen, wie schon die rasch eintretende Schwärzung nach dem Tode bei Monotropa, Neottia, Lathraea, Orobanche u. a. zeigt (**13**).

---

1) W. R. G. ATKINS, Sci. Proc. Roy. Dubl. Soc., *14*, No. 7 (1913). Zuckerrohrsaft: F. W. ZERBAN, Journ. Ind. Eng. Chem., *10*, 814 (1918). — **2**) J. GRÜSS, Ztsch. f. Pfl.krankh., *17*, Heft 3—4 (1907); Ztsch. Spirit.ind., *31*, 317 (1908). — **3**) T. KRASNOSSELSKY, Ber. bot. Ges., *24*, 134 (1906). — **4**) C. O. APPLEMAN, Bot. Gaz., *52*, 306 (1911); *51*, 265 (1916). — **5**) G. DOBY, Ztsch. Pfl.krankh., *21*, 10 u. 321 (1911); Journ. Pharm. et Chim. (7), *2*, 437 (1910). Angebl. Giftwirk. der Kartoffeloxydase: R. TANG, Dissert. Gießen, 1909. — **6**) AD. ERNEST u. BERGER, Ber. chem. Ges., *40*, 4671 (1907). — **7**) H. COLIN u. A. SÉNÉCHAL, Compt. rend., *154*, 236 (1912). — **8**) A. D. ROSENFELDT, Dissert. St. Petersburg, 1906. — **9**) E. DE STOECKLIN, Inst. Bot. Genève (7), *7* (1907). — **10**) H. EULER u. J. BOLIN, Ztsch. physiol. Chem., *61*, 72 (1909). Auch R. O. HERZOG u. MEIER, Ebenda, *73*, 258 (1911). — **11**) P. CARLES, Journ. Pharm. et Chim. (6), *12*, 148 (1900). Auch B. T. BROOKS, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 67 (1912). — **12**) E. LÉPINOIS, Journ. Pharm. et Chim. (6), *9*, 49 (1899). Digitalis: BRISSEMORET, Ebenda, *8*, 481 (1898). — **13**) Vgl. J. ZELLNER, Anz. Wien. Akad., *26*, 443 (1913).

Junge Wurzeln scheinen mehrfachen Untersuchungen zufolge in der Wurzelhaarregion etwas Oxydase aus den Zellen austreten zu lassen. Darauf hat zuerst MOLISCH (**1**), allerdings ohne von den ihm damals unbekannten Oxydasen zu sprechen, hingewiesen. Da Verletzungen der Zellen und Austritt von Stoffen aus absterbenden Zellen äußerst schwer auszuschließen sind, wurde später vielfach in Zweifel gezogen (**2**), ob es sich tatsächlich um Exosmose aus intakten Wurzelzellen handle. Doch haben sich kritische Arbeiten neuerer Forscher (**3**) zugunsten einer solchen Exosmose ausgesprochen. So können die Wurzeln nach SCHREINER auch oxydierende Wirkungen auf Bodenbestandteile außerhalb der Zelle ausüben. Im Boden selbst könnten aber gleichfalls Oxydasen vorkommen (**4**).

Den Nachweis von Oxydase in lufttrockenen Samen verschiedener Pflanzen hat u. a. BROCQ-ROUSSEU (**5**) geführt, der auch zeigte, daß die Enzymreaktionen selbst bei über 100 Jahre lang aufbewahrten und schon lange nicht mehr keimfähigen Samen positiv ausfallen. Die Wirkungssphäre der Malzoxydase wurde durch ISSAJEW (**6**) untersucht, der fand, daß mehrwertige Phenole am leichtesten angegriffen werden; Amidierung derselben erhöht die Angreifbarkeit, während Methylierung dieselbe vermindert. Das Enzym ist gegen Säure wie andere Oxydasen sehr empfindlich und wird von Kohle nur teilweise adsorbiert. Die quantitative Ermittlung der Malzoxydase suchte SCHJERNING (**7**) auszuführen. DELEANO (**8**) verfolgte die Zunahme der Peroxydase während der Keimung von Ricinus, und fand das Maximum am 14. Keimungstage erreicht. Vielleicht spielen Oxydasen eine Rolle bei dem mehrfach bekannt gewordenen Lichteinfluß auf die Keimung von Samen (**9**).

Die Angaben über die Hitzeresistenz der Oxydasen lauten verschieden (**10**), wohl infolge des verschiedenen Wassergehaltes des Materials.

WHELDALE und KEEBLE (**11**) brachten die Bildung der Anthocyaninfarbstoffe mit Oxydasen in Zusammenhang. Die neueren Forschungen über Anthocyanine stehen jedoch mit dieser Hypothese in Widerspruch. Auf Oxydasenwirkungen stützt sich die schon erwähnte Lehre PALLADINS von den Atmungspigmenten (**12**). Jene Stoffe würden nach PALLADIN den oxydierbaren Zellstoffen Wasserstoff entziehen und daraus höhere Oxydationsstufen erzeugen, während die Oxydasen auf die zu Leukoderivaten

---

1) H. MOLISCH, Sitz.ber. Wien. Akad., *96*, 84 (1888). — **2**) z. B. PFEFFER Oxydationsvorgänge in leb. Zellen (1889), p. 106. HÖVELER, Jahrb. wiss. Bot., *24*, 313 (1892). CZAPEK, Ebenda, *29*, 379 (1896). — **3**) M. RACIBORSKI, Bull. Acad. Cracovie, Juin 1905. BROCQ-ROUSSEU u. GAIN, Compt. rend., *150*, 1610 (1910). O. SCHREINER u. REED, Bot. Gaz., *47*, 355 (1909). SCHREINER u. SULLIVAN, Ebenda, *51*, 273 (1911). SCHREINER u. REED, Journ. Amer. Chem. Soc., *30*, 85 (1908). BORKOWSKI, Landw. Vers.Stat., *94*, 265 (1919). — **4**) Vgl. F. C. GERRETSEN, Med. Proefstat. Java Suik. Ind., *5*, 317 (1915). — **5**) BROCQ-ROUSSEU u. GAIN, Compt. rend., *145*, 1297 (1907); Ebenda, *146*, 545 (1908). Medicago-Samen: C. A. JACOBSON. Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 1730 (1912). — **6**) W. ISSAJEW, Ztsch. physiol. Chem., *45*, 331 (1905). Auch J. WOLFF, Compt. rend., *155*, 618 (1912). — **7**) H. SCHJERNING, Compt. rend. Carlsberg, *8*. 200 (1910). — **8**) N. T. DELEANO, Zentr. Bakt., II, *24*, 130 (1909). — **9**) Vgl. E. LEHMANN, Biochem. Ztsch., *50*, 388 (1913). — **10**) Vgl, APSIT u. GAIN, Soc. Biol., *71*, 287 (1911). KHRENNIKOFF, Ebenda, *72*, 193 (1912). — **11**) MURIEL WHELDALE, Progr. rei bot., *3*, 457 (1910). KEEBLE u. ARMSTRONG. Proc. Roy. Soc., B, *85*, 214 (1912); Journ. of Genetics, *2*, 277 (1912). WHELDALE, Biochem. Journ., *7*, 87 (1913). Verteilung v. Oxydase in weißen Blüten: W. N. JONES, Chem.-Ztg., *37*, 281 (1913). Weiße Weintrauben: S. DEZANI, Staz. Sper. Agr. Ital., *43*, 428 (1910). — **12**) W. PALLADIN, Bull. Acad. Pétersb. (1909), p. 371, 459, 519; Rev. gén. Bot., *23*, 225 (1911); Zentr. Physiol., *21*, 487 (1907); Ztsch. physiol. Chem., *55*, 207 (1908); Ztsch. Gär.physiol., *1*, 91 (1912); Bull. Acad. Pétersb. (1913), p. 93. Kritisches: E. W. SCHMIDT, Naturwiss. Woch.sch., *10*, 257, (1911).

umgewandelten Atmungspigmente (Chromogene) Luftsauerstoff übertragen und neben Atmungspigment Wasser bilden. Am ärmsten an Atmungspigment erwies sich Aspergillus niger und Hefe. PALLADIN meint, daß die Fähigkeit der Hefen auch bei Anwesenheit von Sauerstoff Alkoholgärung auszuüben, gerade mit diesem Mangel an Atmungspigment zusammenhängen dürfte.

Meistens gehen die Reaktionen der Phenoloxydasen mit Guajactinktur, die Indophenolprobe und jene mit Phenylendiaminen ganz parallel (**1**), so daß kein Grund besteht, für diese Reaktionen verschiedene Enzyme verantwortlich zu machen. Doch hat GRÜSS (**2**) darauf hingewiesen, daß die Hefe-Oxydase, die Oxydase aus Ustilago und die Malzdiastase wohl die Färbung mit Tetramethyl-p-Phenylendiamin, aber nicht die Guajacreaktion geben, weswegen er solche Oxydasen als „Aminooxydasen" von der Guajacoxydase unterscheiden wollte. In späterer Zeit hat man jedoch allgemein an der einheitlichen Natur jener Oxydasen, welche auf aromatische Amine wirken und jenen, welche Phenole oxydieren, festgehalten.

Der sogenannten „Oenoxydase" des Weines dürfte wohl gleichfalls nur Phenoloxydase zugrundeliegen. Das Enzym bläut Guajac schnell und wirkt auf den Weinfarbstoff unter Bräunung, soll allerdings auch die Bukettstoffe beim Altern des Weines erzeugen (**3**).

Wie die oben erwähnten Untersuchungen von CHODAT gezeigt haben, ist es eine bei Gewebssäften höherer Pflanzen weit verbreitete Eigenschaft, aus Jodid freies Jod zu erzeugen. CHODAT hat allerdings diese Reaktion als Peroxydreaktion gedeutet. Es ist wahrscheinlicher, daß derselben eine Oxydasenwirkung zugrundeliegt, die man vorläufig als Jodidoxydase bezeichnet hat. BACH (**4**) nimmt an der Hand seiner Untersuchung der Armoracia-Oxydase an, daß diese Reaktion der gewöhnlichen Phenoloxydase eigen ist. RACIBORSKI (**5**) verdanken wir eine eingehende Untersuchung über die Jodidoxydase von Aspergillus niger, welche von den Hyphen des Pilzes ausgeschieden wird und ihre Wirkung extracellulär entfaltet. Nach KOSSOWICZ (**6**) zeigen Hefen diese Reaktion nicht und auch von den Pilzen nicht viele, außer Aspergillus nur noch Penicillium und Cladosporium herbarum. Bei Bacterien kommt diese oxydasische Wirkung wohl nicht selten vor, doch fehlen noch genauere Untersuchungen. OMELIANSKY (**7**) hat sich vergeblich bemüht, die hypothetische Oxydase bei den Nitritmikroben aufzufinden, die wohl voraussichtlich von Phenoloxydase verschieden sein wird. Nach den Angaben von SARTHOU (**8**) soll die Oxydase aus der Rinde von Schinus molle imstande sein, Kaliumferrocyanid zum Ferricyanid zu oxydieren.

Mehrfach ist in der Literatur von Oxydasen gesprochen worden, welche Alkaloide und andere Stickstoffverbindungen angreifen. So hat O. LOEW (**9**) darauf hingewiesen, daß die Oxydase aus Tabakblättern nicht

---

1) Vgl. z. B. ASO, Bull. Coll. Agr. Tokyo, *5*, 207 (1902). — **2**) J. GRÜSS, Woch.sch. Brau., *18*, Nr. 24; 1899, Nr. 40; Zentr. Bakt., II, *9*, 448 (1902); Bot. Zentr., *85*, 8 (1901); Ber. bot. Ges., *20*, 212 (1902). — **3**) Lit. TOLOMEI, Justs Jahresb. (1896), I, 266. CAZENEUVE, Compt. rend., *124*, 406 u. 781. BOUFFARD, Ebenda, 706 (1897); Kochs Jahresber. (1898), p. 302, 303. LABORDE, Compt. rend., *126*, 536 (1898). A. HAMM, Arch. Hyg., *56*, Heft 4 (1906). Fällung des Weinfarbstoffes durch Oxydase eines Essigbacteriums: R. GR. SMITH, Biochem. Zentr., *4*, Ref. 1229 (1906). — **4**) A. BACH, Mon. Sci. (4), *21*, I, 153 (1907). — **5**) M. RACIBORSKI, Bull. Acad. Sci. Cracovie, Octobre 1905. — **6**) A. KOSSOWICZ u. W. LOEW, Ztsch. Gär.physiol., *2*, 158 (1913). — **7**) OMELIANSKY, Zentr. Bakt., II, *9*, 113 (1902). — **8**) SARTHOU, Journ. Pharm. et Chim. (6), *11*, 482 (1900); *12*, 104; *13*, 464 (1901). — **9**) O. LOEW, Zentr. Bakt., II, *7*, 673 (1901).

nur Gerbstoff, sondern auch Nicotinsalze unter Ammoniakbildung zerlegt. Da Aspergillus niger ebenfalls imstande ist, Nicotinsäure zu spalten, so wäre die Wirkung der Oxydasen auf Pyridinderivate noch näher zu prüfen. Nach GONNERMANN (**1**) soll der Rückgang des Morphins bei der Reifung der Mohnkapsel auf einer Überführung des Morphins in Oxydimorphin durch eine Oxydase beruhen. Da aber die Wirkung auf Morphin bei der Oxydase im Gummi arabicum und auch sonst der Wirkung auf Phenole parallelgehend beobachtet wurde (**2**), so ist es nicht unwahrscheinlich, daß Phenoloxydasen auch Morphin angreifen. Hefeoxydase soll angeblich ferner auf Strychnin wirksam sein (**3**).

Aso hat die Existenz von Zymogenen der Oxydasen zu beweisen gesucht.

Für alle diese besprochenen oxydasischen Wirkungen sind Parallelen in innerhalb von Tiergeweben stattfindenden Oxydationen vorhanden. Hier sei nur kurz angesichts der großen vergleichend-biochemischen Bedeutung dieser Verhältnisse auf die Angaben von BATTELLI und STERN (**4**) hinsichtlich der Jodidoxydation, auf die Untersuchungen von VERNON (**5**) über die Indophenolreaktion in tierischen Geweben und auf die Angaben von OSTWALD, SCHEUNERT und anderen (**6**) über die Guajacreaktion hingewiesen.

Als „Pnein" haben BATTELLI und STERN (**7**) eine wasserlösliche thermolabile und durch Trypsin nicht angreifbare Substanz aus Tiergeweben beschrieben, die angeblich als Stimulans bei der Hauptatmung tätig ist. Hingegen wäre das „Antipneumin" eine thermolabile Substanz, welche die Hauptatmung herabsetzt, ohne daß seine Aktion direkt gegen das Pnein gerichtet wäre (**8**). Parallelbefunde zu diesen noch fraglichen Punkten der tierischen Atmung sind bisher von Pflanzen nicht angegeben.

Tyrosinoxydase, kurz Tyrosinase genannt, ist bei niederen und höheren Pflanzen ebenfalls allgemein verbreitet. Bei Bacterien kennt man sie durch die Untersuchung von GESSARD (**9**) an Bac. pyocyaneus, für verschiedene andere Arten durch die Arbeiten von LEHMANN und SANO (**10**) sowie von BEIJERINCK (**11**). Von Interesse sind besonders die Erfahrungen von BEIJERINCK (**12**) an Actinomyces-Arten; er gibt an, daß aus Tyrosin zunächst ein farbloses Chromogen entsteht, wahrscheinlich Homogentisinsäure. Letztere liefert erst Pigment unter Vermittlung von Oxydasen. Die Tyrosinase sei wahrscheinlich ein Gemenge von zwei Enzymen.

Aus Hutpilzen ist die Tyrosinase durch BOURQUELOT und BERTRAND (**13**) überhaupt zuerst bekannt geworden; wegen der gleichzeitigen Gegenwart

---

1) M. GONNERMANN, Apoth.-Ztg., *25*, 804 (1910). — **2**) Vgl. E. BOURQUELOT, Journ. Pharm. et Chim. (6), *30*, 101 (1909). R. FIRBAS, Pharm. Post, *38*, 735 (1905). — **3**) GENTILUCCI, Biochem. Zentr., *4*, 1889 (1906). — **4**) F. BATTELLI u. L. STERN, Ebenda, *13*, 44 (1908). — **5**) H. M. VERNON, Journ. of Physiol., *43*, 96 (1911); *44*, 150 (1912). A. KLOPFER Ztsch. exp. Pathol. u. Ther., *11*, 467 (1912). BATTELLI u. STERN, Biochem. Ztsch., *46*, 343 (1912). — **6**) WO. OSTWALD, Ebenda, *6*, 409 (1907). A. SCHEUNERT, GRIMMER, Ebenda, *53*, 300 (1913). Adrenalin: C. NEUBERG, Ztsch. f. Krebsforsch., *8* (1910). Oxydasereaktion an Gewebeschnitten: IKEDA, Mitteil. med. Ges. Tokyo, *27*, Heft 17 (1913). W. LOELE, Virch. Arch., *217*, 334 (1914). — **7**) BATTELLI u. STERN, Biochem. Ztsch., *33*, 315 (1911). — **8**) Dieselben, Ebenda, *36*, 114 (1911). — **9**) GESSARD, Soc. biol. (10), *5*, 1033 (1898). — **10**) K. B. LEHMANN, Münch. med. Woch.sch., *49*, 340 (1902). LEHMANN u. SANO, Arch. Hyg., *67*, 99 (1908). — **11**) BEIJERINCK, Kgl. Ak., Amsterdam, *19*, 1092 (1911). Ferner D. CARBONE, Rend. Ist. Lombardo, 1906. Y. UYEDA, Chem. Zentr. (1906), I, 1757. — **12**) M. W. BEIJERINCK, Versl. Ak. Amsterdam für 1912, p. 932 (1913). Auch Chem. Weekbl., *16*, 1494 (1919). Vgl. f. Actinomyces chromogenes auch A. KRAINSKY, Zentr. Bakt., II, *41*, 669 (1914). — **13**) BOURQUELOT u. BERTRAND, Journ. Pharm. et. Chim. (6), *3*, 177 (1896); Bull. Soc. Mycol. (1896), p. 18 u. 27; (1897), p. 65.

von Tyrosin ruft sie hier manchmal auffallende Verfärbungen der Gewebeschnittflächen hervor. BERTRAND (1) wies näher nach, daß die beiden in Pilzfruchtkörpern vorkommenden Oxydasen, Phenolase und Tyrosinase, sich voneinander trennen lassen, und daß die „Laccase" allein auf Hydrochinon und Pyrogallol wirkt, während nur die Tyrosinase Dunkelfärbung von Tyrosinlösungen erzeugt. GESSARD (2) wies Tyrosinase im Glycerinauszug von Pilzen nach, HARLEY (3) benutzte die Russula-Tyrosinase als Hilfsmittel zum Aufsuchen von Tyrosin in Verdauungsgemischen. Sehr viel Tyrosinase enthalten nach LUTZ (4) der Hut von Gyromitra gigas und Disciotis (Peziza) perlata. Am meisten studiert wurde in der Folge das Enzym aus Russula delica. Pilztyrosinase ist schon durch Temperaturen von 60—65° inaktivierbar (5). Radiumstrahlen schwächen sie nicht (6). Säuren hemmen nach AGULHON (7) in Konzentrationen die n/200 übersteigen, Alkalien von n/500 an. ABDERHALDEN (8) fand Säuren am schädlichsten, Alkalien weniger, Alkohole wirkungslos für Tyrosinase. Den Wirkungskreis von Pilztyrosinase untersuchte schon BERTRAND (9). Angegriffen wurden: p-Oxyphenyläthyl- und -methylamin, p-Oxyphenylamin, p-Oxyphenylpropionsäure, p-Oxyphenylessigsäure, p-Oxybenzoesäure, p-Kresol, Äthyltyrosin, Chloracetyl- und Glycyltyrosin. Hingegen war sie unwirksam auf Phenylalanin, Phenyläthylamin, Phenylglykokoll, Phenylessigsäure, Alanin, Glykokoll. Dazu fügte FUNK (10) als oxydierbar Aminotyrosin und Adrenalin. Racemisches Tyrosin wird ohne vorherige Spaltung in die Komponenten angegriffen (11). Jedoch reagiert nach ABDERHALDEN l-Tyrosin rascher als d-Tyrosin. STAUB (12) fand Wirkung auf cyklische Anhydride des Tyrosins, und auf alle drei Kresole, doch auf p-Kresol am stärksten. ABDERHALDEN prüfte weiter mit positivem Erfolg: Homogentisinsäure, Prolin, Cystin, tyrosinhaltige Polypeptide; Phenylalanin, Dijodtyrosin verhielten sich negativ. Tryptophan und Oxytryptophan geben positive Reaktion. Geringe Mengen von Aminosäuren beeinflussen die Färbungen mit Tyrosin nicht, nur die stark sauren, wie Glutamin- und Asparaginsäure hemmen deutlich. Merkwürdig sind die von CHODAT (13) aufgefundenen violetten Farbenreaktionen eines Gemisches von Tyrosinase und p-Kresol mit verschiedenen Aminosäuren, Polypeptiden mit offener Kette und Peptonen (Kresolazurreaktion). Mit Eiweiß oder Gelatine erscheinen nur

---

1) BERTRAND, Compt. rend., *123*, 463 (1896). — 2) C. GESSARD, Ann. Inst. Pasteur, *15*, 593 u. 817 (1901); Compt. rend., *130*, 1327 (1900); Compt. rend. Soc. Biol., 22 Mai 1904. — 3) HARLAY, Journ. Pharm. et Chim. (6), *9*, 225 u. 424 (1899); *11*, 172 (1900). — 4) LUTZ, Bull. Soc. Mycol., *38*, 136 (1912). Für Polyporus adustus: E. M. PRIOR, Journ. Econ. Biol., *8*, 249 (1913). — 5) BERTRAND u. ROSENBLATT, Compt. rend., *150*, 1142 (1910); Ann. Pasteur, *29*, 653 (1910). — 6) E. G. WILLCOCK, Journ. of Physiol., *34*, 207 (1906). — 7) H. AGULHON, Compt. rend., *150*, 1066 (1910); Ann. Inst. Pasteur, *24*, 668 (1910). Hemmung durch phenolartige Stoffe: GORTNER, Journ. of Biol. Chem., *10*, 113 (1911). Begünstigung durch Dinatriumphosphat: J. WOLFF, Compt. rend., *150*, 477 (1910); Compt. rend. Soc. Biol., *68*, 366 (1910). — 8) E. ABDERHALDEN u. M. GUGGENHEIM, Ztsch. physiol. Chem., *54*, 331 (1908); *57*, 329 (1908). — 9) G. BERTRAND, Compt. rend., *145*, 1352 (1907); Bull. Soc. Chim. (4), *3/4*, 335 (1908). — 10) C. FUNK, Journ. of Chem. Soc., *101*, 1004 (1912). — 11) G. BERTRAND u. ROSENBLATT, Compt. rend., *146*, 304 (1908). Wirkung auf Proteinstoffe: G. BERTRAND, Bull. Sci. Pharm., *15*, 65 (1908). — 12) R. CHODAT u. STAUB, Arch. Sci. Phys. Genève (4), *23*, 265 (1907); *24*, 172 (1907); *33*, 70 u. 225 (1912). STAUB, Nouv. Rech. sur la Tyrosinase, Genève 1908. CHODAT u. SCHWEIZER, Arch. Sci. Phys. Genève (4), *35*, 140 (1913). — 13) CHODAT, Ebenda, *33*, 70, 225 u. 350 (1912), *35*, 140 (1913); *39*, 327 u. 331 (1915). K. SCHWEIZER, Thèse Genève, 1916. CHODAT, Publ. Inst. bot. Genève (8), *7*, 365 (1912). Biochem. Ztsch., *57*, 430 (1913).

rote Farbentöne. Der Reaktionsmechanismus ist noch unklar; doch scheinen die Aminosäuren an der Reaktion teilzunehmen. Nach ABDERHALDEN kann man die Tyrosinase durch Kaliumbichromat ersetzen, nicht aber durch Ozon. Anthranilsäure gibt die Kresolazurreaktion nicht; auf die Oxydation von p-Amidophenol und Anilin hat Glykokoll keinen Einfluß.

Wie CHODAT (1) fand, hemmt Kohlensäure stark die Tyrosinasewirkung. BACH (2) hatte angegeben, daß abgeschwächte Tyrosinase (aus Kartoffeln) durch H_2O_2 sehr aktiviert wird; doch konnte STAUB im Widerspruche damit nur Hemmung konstatieren. Damit ist auch einer Hypothese von BACH, wonach Tyrosinase kein einheitliches Enzym, sondern ein Gemenge von Peroxydase und Aminoacidase darstellt, Schwierigkeit bereitet. CHODAT hob überdies hervor, daß Tyrosinase keine Oxydasenwirkungen zeigt und säureempfindlicher ist als Laccase. Nach einer Theorie von CHODAT wirkt Tyrosinase als Oxydo-Desamidase, und formiert aus Aminosäuren den um einen C ärmeren Aldehyd, Ammoniak und Kohlensäure. Aus Glykokoll entstände so Formaldehyd, NH_3 und CO_2. Tatsächlich gelang es leicht, bei der Reaktion mit Phenylglykokoll die Entstehung von Benzaldehyd nachzuweisen (3).

Das Wirkungsgesetz der Tyrosinase wurde durch BACH (4) und STAUB studiert. Fermentmenge und Reaktionszeit sind einander umgekehrt proportional, somit der Vorgang als Reaktion erster Ordnung zu betrachten.

Hinsichtlich der Tyrosinase in höheren Pflanzen ist noch manches unsicher. Schon BERTRAND (5) hatte die Dunkelfärbung des Rübensaftes mit Tyrosinase in Zusammenhang gebracht; er lokalisierte das Enzym in den Gefäßbündeln. Später wurde man wieder schwankend ob hier Tyrosinasewirkung vorliegt. GONNERMANNS (6) Angabe von Homogentisinsäure in verändertem Rübensafte wurde nicht bestätigt, und dieser Autor selbst hat sodann an Brenzcatechinoxydationsprodukte gedacht.

Doch hat MATTHYSEN (7) wieder Tyrosinase in der Zuckerrübe durch Anwendung von Tyrosinagar nachzuweisen vermocht. Wenn GONNERMANN von „saponinartigem Charakter" seiner Fermentpräparate spricht, so darf man sich an WILLSTÄTTERS Befunde erinnern, wonach die Armoracia-Peroxydase ein N-haltiges Glucosid darstellt, aus dem sich Pentose und Hexose abspalten läßt. BOURQUELOT und HÉRISSEY (8) nahmen an, daß die Schwarzfärbung der Hülsenschalen von Vicia Faba durch enzymatische Oxydation von Tyrosin bedingt ist. Gut bekannt ist, dank der Untersuchungen von CHODAT (9) und von BACH (10), die in den Kartoffelschalen vorkommende Tyrosinase. Kranke Knollen enthalten nach DOBY (11) bis viermal so viel Tyrosinase wie gesunde. Nach HAEHN (12) wird die Kartoffeltyrosinase von einem kochfesten Aktivator begleitet. Mit der in der Getreidekleie

---

1) CHODAT, l. c. (1915). — 2) A. BACH, Ber. chem. Ges., *39*, 2126 u. 3329 (1906); *41*, 216 (1908); *42*, 591 (1909); Biochem. Ztsch., *60*, 221 (1914). Vgl. auch GESSARD, Compt. rend. Soc. Biol., *55*, 637 (1903); Compt. rend., *138*, 774 (1904). — 3) CHODAT, l. c. (1915). T. FOLPMERS, Biochem. Ztsch., *78*, 180 (1916). — 4) A. BACH, Ber. chem. Ges., *41*, 221 (1908). — 5) BERTRAND, Compt. rend., *122*, 1215 (1896); Bull. Soc. Chim., *14*, 21. EPSTEIN, Arch. Hyg., *36*, 1490. — 6) GONNERMANN, Pflüg. Arch., *82*, 289 (1900); Dtsch. Zuck.Ind., *40*, 751 (1916); Chem.-Ztg., *40*, 147 (1916). Vgl. V. GRAFE, Österr.-Ung. Ztsch. Zuck.Ind., 1908, Heft 1. — 7) J. O. MATTHYSEN, Ztsch. Ver. dtsch. Zuck.Ind, 1912, p. 137. — 8) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Journ. Pharm. et Chim. (6), *8*, 385 (1898). — 9) CHODAT u. STAUB, Arch. Sci. Phys. Genève (4), *23*, 265 (1907). — 10) A. BACH, Ber. chem. Ges., *39*, 2126 (1906). — 11) G. DOBY, Bot. Zentr., *119*, 421 (1911). — 12) H. HAEHN, Ber. chem. Ges., *52*, 2029 (1919). Biochem. Ztsch., *105*, 169 (1920). Zur Melaninbildung: Biochem. Ztsch., *100*, 114 (1919).

vorkommenden Tyrosinase hat sich BERTRAND (1) befaßt und nachgewiesen, daß der Tyrosinasewirkung bei der Färbung des Schwarzbrotes ein gewisser Anteil zuzuschreiben ist. Man kennt weiter Tyrosinase aus reifenden Bananen und aus Saft des jungen Zuckerrohres (2). In Monotropa hat GORTNER (3) neben Phenolase Tyrosinase nachgewiesen. Voraussichtlich werden die chlorophyllarmen Parasiten und Saprophyten alle reich an Tyrosinase sein. MAQUENNE und DEMOUSSY (4) nehmen an, daß auch die Schwarzfärbung von Blättern, die postmortal häufig zu beobachten ist, sehr oft unter Mitwirkung von Tyrosinase zustandekommt.

Bezüglich der tierischen Tyrosinase, welche bei der Entstehung tierischer Pigmente von großer Bedeutung ist, wäre vor allem auf eine Arbeit von FÜRTH und SCHNEIDER (5) hinzuweisen. Das Hautpigment scheint nicht auf Tyrosinasewirkung zu beruhen, da BLOCH (6) in der Haut ein streng auf Dioxyphenylalanin spezifisch wirksames Enzym, die „Dopaoxydase" auffand, das auf Tyrosin unwirksam ist.

§ 22.

Oxydasische Wirkungen auf Alkohole, Aldehyde, Säuren und andere organische Verbindungen. Die Katalase.

Zu den Oxydasen haben wir ferner das bereits erwähnte Enzym der Essigbacterien zu rechnen, welches auf Äthylalkohol unter Bildung von Essigsäure einwirkt und auch andere Alkohole angreift. Dieses Enzym, als Alkoholoxydase bezeichnet, hängt nicht mit der Guajac-H_2O_2-Reaktion zusammen, welche Essigbacterien oft geben. Diese dürfte vielmehr, da sie nach HENNEBERG und WILKE (7) durch Erhitzen nicht aufgehoben wird, nicht auf ein Enzym zu beziehen sein. Von Wichtigkeit ist die Feststellung WIELANDS (8), daß man durch Palladiumschwarz Alkohol bei Zugabe von Methylenblau oder Chinon als H-Acceptor selbst in sauerstofffreier Atmosphäre in Essigsäure überführen kann. Auch gelang es mit Essigbacterien selbst durch Zutat von Methylenblau die Gegenwart von Luftsauerstoff überflüssig zu machen.

Von anderen Alkohole oxydierenden Fermenten ist nichts bekannt.

Die auf Aldehyde einwirkenden Oxydasen sind aus Pflanzen wenig, aus der Tierphysiologie besser bekannt. CIAMICIAN und RAVENNA (9) fanden in Versuchen mit Spinatbrei beträchtliche Oxydation von Salicylaldehyd und von Salicylsäure, aus dem Aldehyd wurden kleine Mengen von Salicylsäure gebildet. SCHMIEDEBERG (10) hat zuerst konstatiert, daß die überlebende Leber Salicylaldehyd zu Salicylsäure oxydiert, und daß

1) G. BERTRAND u. MUTERMILCH, Compt. rend., *144*, 1285 (1907); Bull. Sci. Pharm., *14*, 437 (1907); Ann. Pasteur, *21*, 833 (1907). — 2) G. TALLARICO, Arch. Farm. sper., 7, 27 (1908). F. W. ZERBAN, Journ. Ind. Eng. Chem., *10*, 814 (1918). — 3) R. A. GORTNER, Journ. Chem. Soc., *97*, 110 (1910); Journ. Biol. Chem., 7, 365 (1910). — 4) L. MAQUENNE u. DEMOUSSY, Rev. gen. Sci. pur. et applique, *21*, 196 (1910). — 5) v. FÜRTH u. SCHNEIDER, Hofmeist. Beitr., *1*, 229 (1901). Vgl. auch C. PHISALIX, Soc. Biol., *58*, 17 (1905). — 6) B. BLOCH, Ztsch. physiol. Chem., *98*, 226 (1917). BLOCH u. RYHINER, Ztsch. ges. exp. Med., *5*, 179 (1917). Vgl. auch H. ONSLOW, Proc. Roy. Soc., B, *89*, 36 (1915). PRZIBRAM, Anz. Wien. Akad., 1919, p. 249. — 7) HENNEBERG u. WILKE, Zentr. Bakt., II, *9*, 725 (1902) — 8) H. WIELAND, Ber. chem. Ges., *46*, 3335 (1913). Katalyt. Oxydat. v. Alkoholen auch E. ORLOW, Chem. Zentr., 1908, II, 581. — 9) C. CIAMICIAN u. RAVENNA, Atti Accad. Linc. Roma (5), *27*, II, 293 (1918). — 10) SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Pathol., *14*, 288 u. 379. ABELOUS, Soc. Biol., *56*, 997 (1904).

dieser Vorgang enzymatischer Natur ist. ABELOUS und BIARNÈS (1) nannten dieses Enzym Salicylase. Nun ist es nach BATTELLI und STERN (2) sowohl als nach PARNAS (3) sicher, daß bei dieser Umsetzung nicht allein Salicylsäure, sondern auch Saligenin oder Salicylalkohol entsteht. Es hat daher große Wahrscheinlichkeit für sich, daß es sich um eine Umlagerung des Aldehyds nach CANNIZZARO entsprechend dem Schema $2\,C_6H_4(OH) \cdot COH \rightarrow C_6H_4(OH) \cdot CH_2OH + C_6H_4(OH) \cdot COOH$ handelt. PARNAS schlug vor, Enzyme, die solche Vorgänge katalysieren, als Aldehydmutase zu bezeichnen. Sie sind keine eigentlichen Oxydasen. Ungewiß ist es, wie die Oxydation des Formaldehyds zu Ameisensäure in der Leber vor sich geht, welche POHL (4) festgestellt hat. Da ABELOUS fand, daß die Oxydation von Salicylaldehyd auch im Safte aus Kartoffeln vor sich geht, so wäre es eine sehr dankenswerte Aufgabe, das Vorkommen von Aldehydmutasen bei Pflanzen zu erforschen. Eine Serie von verwandten Vorgängen hat DAKIN (5) aufgedeckt. Er fand, daß Kaninchenleber Phenylglyoxal zu Mandelsäure und Methylglyoxal zu Milchsäure auf enzymatischem Wege umlagert. Phenylglyoxal reagiert in der Form $C_6H_5 \cdot C(OH)_2 \cdot COH$ zu $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot COOH$. Methylglyoxal $CH_3 \cdot C(OH)_2 \cdot COH$ wird zu $CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$ oder Milchsäure. Das hierbei wirksame Enzym wurde als Glyoxalase bezeichnet. Auch die fermentative Glyoxylsäurezerstörung im Tierkörper durch die Glyoxylase GRANSTRÖMS (6) ist hierher zu zählen. Hingegen muß man die Wirkung des von WAKEMAN und DAKIN (7) angegebenen Leberenzyms, der Oxybutyrase, welche Oxybuttersäure zu β-Ketobuttersäure oder Acetessigsäure nach dem Schema $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$ überführt, wieder zu den Alkoholoxydasen rechnen.

Viele merkwürdige Verhältnisse bieten sich ferner dar bei der enzymatischen Oxydation von organischen Säuren in der lebenden Zelle. Man kann die hierbei tätigen Enzyme als Acidoxydasen zusammenfassen. WIELAND hat den Nachweis geführt, daß durch Palladiumschwarz mit Methylenblau die Milchsäure in Brenztraubensäure übergeführt wird, ein Vorgang, der dem ebenerwähnten an der Oxybuttersäure analog ist: $CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot COOH$. Außerdem trifft man interessanterweise viel CO_2 und Essigsäure unter den Reaktionsprodukten an. Es liegt die Annahme nahe, daß die Brenztraubensäure in der Hydratform $CH_3 \cdot C(OH)_2 \cdot COOH$ reagiert und unter CO_2-Abspaltung in Essigsäure übergeht. Auch Oxalsäure erleidet eine analoge Spaltung mit Palladiumschwarz. Es erinnert dieser Vorgang uns sofort an die von NEUBERG (8) entdeckte Wirkung der Hefe, Ketosäuren, wie Brenztraubensäure, unter CO_2-Abspaltung in Acetaldehyd bzw. andere Aldehyde überzuführen. ZALESKI (9) hat nach-

---

1) ABELOUS u. BIARNÈS, Arch. de Physiol. (1895), p. 195 u. 239. ABELOUS u. ALOY, Compt. rend., *136*, 1573 (1903). — 2) F. BATTELLI u. STERN, Biochem. Ztsch. *29*, 130 (1910). — 3) J. PARNAS, Ebenda. Vgl. auch O. DONY-HÉNAULT u. VAN DUUREN, Bull. Acad. Roy. Belg. (1907), p. 537. — 4) J. POHL, Arch. exp. Pathol., *38*, 65. Vgl. JACOBY, Virch. Arch., *157*, 235 (1899); Ztsch. physiol. Chem., *30*, 135 (1900); *33*, 128 (1901). — 5) H. D. DAKIN u. DUDLEY, Journ. Biol. Chem., *14*, 155 (1913); *15*, 463 (1913); *16*, 505 (1914); Biochem. Ztsch., *59*, 193. — 6) E. GRANSTRÖM, Hofm. Beitr., *11*, 214 (1908). — 7) A. J. WAKEMAN u. DAKIN, Journ. Biol. Chem., *6*, 373 (1909). — 8) C. NEUBERG u. CZAPSKI, Biochem. Ztsch., *67*, 9 (1914). NEUBERG u. IWANOFF, Ebenda, p. 1. NEUBERG, Ebenda, *71*, 1 (1915); Naturwiss., 1915, p. 690. NEUBERG u. FÄRBER, Biochem. Ztsch., *79*, 376 (1917). A. BAU, Ebenda, *73*, 340 (1916). W. PALLADIN, GROMOW u. MONTEVERDE, Bull. Ac. Sci. Petersb., 1914, p. 297. — 9) W. ZALESKI u. MARX, Biochem. Ztsch., *47*, 184 (1912); *48*, 175 (1913). Photolyse von Milchsäure: O. BAUDISCH, Biochem. Ztsch. *103*, 59 (1920).

gewiesen, daß die Carboxylase, wie das Hefeenzym genannt worden ist, in Samenpflanzen verbreitet vorkommt. Das Ferment höherer Pflanzen spaltet nach diesem Forscher (1) nur Brenztraubensäure und Oxalacetessigsäure, nicht aber andere Ketosäuren, wie Lävulinsäure. Es wären daher verschiedene Carboxylasen anzunehmen. Die Carboxylase aus Kartoffel und Zuckerrübe hat sodann BODNAR (2) näher untersucht und eine ähnliche Differenz hinsichtlich der Resistenz zwischen Carboxylase und Zymase gefunden, wie man sie an den Hefeenzymen beobachtet hat. Carboxylase ist bedeutend weniger empfindlich. Nach den Untersuchungen von STAEHELIN (3) scheint der enzymatische Abbau der Oxalsäure in der lebenden Pflanze gleichfalls durch ein Carboxylase-artiges Enzym bedingt zu sein, dessen Wirkungsgesetze und Eigenschaften eingehender studiert wurden. HERZOG und MEIER (4) haben darauf aufmerksam gemacht, daß auch bei der elektiven Verarbeitung der optisch-aktiven Weinsäuren durch Schimmelpilze Enzymwirkungen vorliegen werden, und zwar hätte man hier einen Fall vor sich, in dem das Enzym ähnlich wie Kohlenhydratenzyme sich gegen optische Isomere different verhält. Dafür gibt es in der Katalyse der Kohlensäureabspaltung aus Camphocarbonsäure ein analoges Beispiel (5). Ein Enzym, welches Essigsäure oxydiert, hätte man wohl zu erwarten, doch ist ein solches bisher nicht bekannt. DAKIN (6) nimmt an, daß Essigsäure im Tierkörper zu Glykolsäure, diese weiter zu Glyoxylsäure, Oxalsäure und CO_2 oxydiert wird. Ameisensäure wird nach BATTELLI und STERN (7) in tierischen Geweben durch eine Oxydase angegriffen. Theoretisch interessant ist die vitale Oxydation der Bernsteinsäure (THUNBERG) (8). Beim Schütteln einer wässerigen Emulsion tierischer Organe mit der Lösung bernsteinsaurer Salze verschwindet das Succinat und eine gewisse Menge Sauerstoff und es wird dabei Fumarsäure gebildet. Beigefügte Methylenblaulösung wird gleichzeitig entfärbt. Das in Frage kommende Enzym wurde als „Succinodehydrase“ bezeichnet. Die Bezeichnung „Succinoxydon“ (BATTELLI und STERN) ist besser aufzugeben. Der Vorgang:

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow COOH \cdot CH : CH \cdot COOH \text{ (Fumarsäure)}$$

ist in dem Formelbild durch die Wasserstoffentziehung ausgedrückt und gegenläufig zu der bekannten Reduktion der Fumarsäure durch Natriumamalgam oder Zink. Durch Spinatbrei werden nach CIAMICIAN und RAVENNA oxydiert: Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Salicylsäure, Mandelsäure. Benzoesäure blieb unverändert, während sie in lebenden Maisstengel injiziert unter Bildung von Ameisen-, Essig- und Propionsäure oxydiert wurde. Zimtsäure und Cumarin wurden nicht angegriffen.

Äußerst dürftig sind wir hinsichtlich des Anteiles von Oxydasen an der Umwandlung von Zucker und Fetten unterrichtet. So viel ist sicher, daß der weitverbreiteten Zymase ein hervorragender Anteil an der Umsetzung des Zuckers zukommt, so daß wir mit PALLADIN in dem primär eintretenden Zerfallsprozesse wohl CO_2-Abspaltung, jedoch noch keinen Oxydations-

---

1) W. ZALESKI, Ber. dtsch. bot. Ges., *32*, 457 (1914). — 2) J. BODNAR, Biochem. Ztsch., *73*, 193 (1916). — 3) M. STAEHELIN, Ebenda, *96*, 1 (1919). Dynamik der CO_2-Abspaltung aus organischen Verbindungen: E. BAUR u. R. ORTHNER, Ztsch. f. pysikal. Chem., *91*, 75 (1916). — 4) R. O. HERZOG u. A. MEIER, Ztsch. physiol. Chem., *57*, 35 (1908); *59*, 57 (1909). MEIER, Dissert. Karlsruhe 1909. — 5) R. W. BALCOM, Die chem. Kinetik der CO_2-Abspaltung aus Camphocarbonsäure, Dissert. Heidelberg, 1905. — 6) DAKIN, Journ. Biol. Chem., *3*, 57 (1907). — 7) BATTELLI u. STERN, Arch. Sci. Nat. Genève, *27*, No. 3 (1909). — 8) T. THUNBERG, Zentr. f. Physiol., *31*, 91 (1916); Skand. Arch. Physiol., *33*, 223 (1916).

vorgang vor uns haben. Bezüglich der nun sekundär erfolgenden Oxydation ist wenig Sicheres zu sagen. SIEBER (1) versuchte durch die Untersuchung von Enzympräparaten aus Blut und Milz zu beweisen, daß dieselben Peroxydasecharakter haben, und außerdem auf Zucker unter Bildung von CO_2 und Verbrauch von O_2, unter Bildung einer Jodoformreaktion gebenden Substanz einwirken. Doch hat es sich hier um ein Gemisch von vielen Enzymen gehandelt, von denen ganz unbestimmt bleiben muß, wie sie den Zucker verändert haben. PORODKO (2) ist wieder angesichts der unleugbaren Bedeutung der Zymase so weit gegangen, den Oxydasen jede Rolle bei der Zuckeroxydation abzusprechen. Dagegen scheinen vor allem die neuen Erfahrungen WIELANDS zu sprechen, welche gezeigt haben, daß man durch die Palladiumkatalyse Zucker unter reichlicher CO_2-Abspaltung ohne Bildung von Alkohol abbauen kann. In dem von SCHADE (3) aufgestellten Schema der Zuckerverbrennung hatte noch die intermediäre Bildung von Alkohol eine wichtige Rolle gespielt. Die heutigen Erfahrungen zeigen aber bereits soviel, daß man sich davor hüten muß, eine einheitliches Schema der Zuckerverbrennung in der Zelle aufzustellen. Sehr oft dürfte es dahin kommen, daß zunächst Gluconsäure, Ketogluconsäure und Zuckersäure auftreten. SCHOTT (4) wies nach, daß subkutan dargereichte Gluconsäure nicht, wie MAYER behauptet hatte, in Zuckersäure übergeht. Nach allem dürfte wohl ausgeschlossen sein, daß der Traubenzucker, wie BOYSEN JENSEN (5) annahm, zunächst in Dioxyaceton übergeht. Auch ein stufenweises Depolymerisierungsschema, wie es LÖB (6) entworfen hat, ist allzu dogmatisch und wird gewiß sehr oft nicht mit den Tatsachen in Einklang gebracht werden können. Hingegen zeigen Fälle, wie jener bei der anaeroben Atmung von Ascaris lumbricoides, wo der Zucker nach WEINLAND (7) in Valeriansäure und CO_2 zerfällt, sehr deutlich, wie ganz unerwartete Erscheinungen aufgedeckt werden können. Ebenso interessant und wichtig ist der durch WEEVERS (8) geführte Nachweis, daß in dem Gewebebrei aus Blütenkolben der Aracee Sauromatum venosum der Zucker unter reichlicher Bildung von CO_2 und Citronensäure zerfällt, wozu ein chemisches Schema gegenwärtig nicht aufgestellt werden kann; Alkohol war in dem Autolysengemische nicht nachzuweisen, jedoch in einem Falle Äpfelsäure.

Über die Beteiligung von Enzymen bei dem oxydativen Abbau der Fette wissen wir überhaupt noch nichts. LOEW (9) hat die Ansicht geäußert, daß die Stoffe der Fettreihe im Atmungsprozesse durch das Protoplasma selbst oxydiert werden, während die für das Plasma unangreifbaren Benzolderivate durch oxydasische Enzyme oxydiert werden. Ich vermag diese dualistische Auffassung nicht zu teilen. MAQUENNE (10) hat vor längerer

---

1) N. SIEBER, Ztsch. physiol. Chem., *39*, 484 (1903). — 2) PORODKO, Beihefte bot. Zentr., *16*, 1 (1904). Katalytische Oxydation von Rohrzucker: C. THOMAE, Chem.-Ztg., *43*, 747 (1919). — 3) H. SCHADE, Münch. med. Woch.sch., *52*, 1088 (1905). — 4) E. SCHOTT, Arch. exp. Pathol., *65*, 35 (1911). — 5) P. BOYSEN-JENSEN, Dissert. Kopenhagen 1910. — 6) W. LÖB, Biochem. Ztsch., *29*, 316 (1910). — 7) E. WEINLAND, Ztsch. Biolog., *42*, 55 (1901); *43*, 86 (1902); *45*, 113 (1904); Ztsch. allg. Physiol., *1*, Ref. p. 255 (1902). Zuckerabbau im Tierkörper mit intermediärer Oxalsäurebildung: P. MAYER, Ztsch. physiol. Chem., *38*, 135 (1903). Die von A. BACH u. BATTELLI, Compt. rend., *136*, 1351 (1903), entwickelten Ansichten über den Kohlenhydratabbau dürften kaum allgemein zutreffen. Dasselbe gilt bezüglich J. STOKLASA, Ber. chem. Ges., *38*, 669 (1905). — Die Angaben von BIRCKNER, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 1215 (1912), über ein glykolytisches Hefeenzym sind kritiklos. — 8) TH. WEEVERS, Kgl. Ak. Amsterdam, *20*, 206 (1911); Chem. World, *1*, 69 u. 107 (1912). — 9) O. LOEW, Kochs Jahresber. Gär.org. (1899), p. 286. Oxydation von Paraffin mit elementar. O_2: KELBER, Ber. dtsch. chem. Ges., *53*, 66 (1920). — 10) MAQUENNE, Ann. Agronom., *4*, 50 (1879). Katalytische Beschleunigung

Zeit das Vorkommen leicht oxydierbarer aromatischer Stoffe in den Geweben fetthaltiger Organe angegeben. Ein Enzym aus gärenden Oliven hat TOLOMEI (1) unter dem Namen „Olease" beschrieben. Es soll das Olivenfett in CO_2, Ölsäure, Essigsäure, Sebacinsäure und andere Fettsäuren spalten und die Guajacreaktion geben.

Diese Angaben haben im besten Falle nur geringe Tragweite.

Auf tierphysiologischem Gebiete hat man Oxydasen sicher gestellt, welche in Gegenwart von Sauerstoff Xanthin zu Harnsäure oxydieren, und ferner solche, welche die Harnsäure weiter unter CO_2-Abspaltung zu Allantoin oxydieren. Diese Xanthinoxydase und Uricoxydase oder Uricase haben bisher im Pflanzenreiche keine Seitenstücke, obgleich man bei den Bacterien auf solche Enzyme gefaßt sein muß.

Die Oxydation von Terpenen im Tierkörper, z. B. von Caron und Fenchon zu Oxyderivaten (2) wird wohl den Phenoloxydasen zugeschrieben werden müssen.

Die Katalase. Schon THÉNARD (3) beobachtete, daß Fibrin, Lungengewebe, Nierengewebe, ganz ähnlich wie Platin, Gold oder Silber energisch Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff zerlegen. Die Wirkung ist bei Pflanzen- und Tiergeweben sowie in Gewebesäften so allgemein, daß BERGENGRUEN (4) annahm, sie komme einem jeden Protoplasma zu. GOTTSTEIN (5), der die Wasserstoffperoxydzerlegung auch für Bacterien sicherstellte, führte die Erscheinung auf die Nucleine zurück. SCHOENBEIN war der Ansicht, daß H_2O_2-Spaltung und die Guajacbläuung einem und demselben Stoffe zuzuschreiben seien, wenngleich er bereits wußte, daß beide Erscheinungen nicht immer gemeinsam vorkommen müssen. In neuerer Zeit wollte noch SPITZER (6) das Oxydationsvermögen tierischer Organe durch die H_2O_2-Katalyse messen. LÉPINOIS (7) zeigte jedoch, daß die Intensität der Guajacbläuung bei verschiedenen Objekten der Befähigung zur Zerlegung von H_2O_2 nicht parallel geht. So kam man zu der Auffassung, daß die H_2O_2-Katalyse durch ein besonderes Ferment bedingt ist. RAUDNITZ (8) war wohl der erste, welcher wenigstens für die Peroxydkatalyse durch rohe Milch die Wirksamkeit eines eigenen Enzyms in Anspruch nahm, das er „Superoxydase" nannte. O. LOEW (9) wies daraufhin nach, daß Enzyme, welche mit dieser Superoxydase identisch sind, sehr allgemein in Pflanzen und Tieren vorkommen, und schlug vor, dieselben als „Katalasen" zu bezeichnen, weil der Ausdruck Superoxydase zu Ver-

---

der O-Aufnahme von Lecithin durch Kaliumbichromat: T. THUNBERG, Skand. Arch. Physiol., *33*, 228 (1916). Oxydasewirkung von Lipoiden: VERNON, Biochem. Ztsch., *60*, 202 (1914).

1) G. TOLOMEI, Chem. Zentr. (1896), I, 879. — 2) Vgl. E. RIMINI, Gazz. Chim. Ital., *39*, II, 186 (1909). — 3) THÉNARD, Ann. Chim. et Phys. (2), *11*, 85 (1819). — 4) P. BERGENGRUEN, Chem. Zentr. (1889), I, 545. Allgem. Verbreitung: O. H. K. BEGEMANN, Pflüg. Arch., *161*, 45 (1915). Niedere Tiere: R. ZIEGER, Biochem. Ztsch., *69*, 39 (1915). Bacterien: O. BUJWID, Zentr. Bakt., I, *77*, 440 (1916). JACOBY, Biochem. Ztsch., *100*, 191 (1919). Meeresalgen: ATKINS, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., *14*, 199 (1914) Oidium: E. SCHNELL, Zentr. Bakt., II, *35*, 23 (1912). Aspergillus oryzae: R. E. NEIDIG, Biochem. Bull, *3*, 82 (1913); Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 417 (1914). Reichliches Vorkommen bei endoparasitischen Tieren: MAGATH, Journ. of Biol. Chem., *33*, 395 (1918). Verteilung im Organismus: O. STECHE, Naturwiss., *2*, 1015 (1914). — 5) A. GOTTSTEIN, Virch. Arch., *133*, 295 (1893). GOLDSTEIN, Chem. Zentr. (1894), II, 442. — 6) SPITZER, Pflüg. Arch., *67*, 615 (1897). — 7) LÉPINOIS, Soc. Biol., 29. Mars 1899. — 8) R. RAUDNITZ, Zentr. Physiol., *12*, 790 (1899); Ztsch. Biolog., *42*, 106 (1902). — 9) O. LOEW, Rep. Agr. Dept. Washington, 1901; Ztsch. Biol., *43*, 256 (1902); Zentr. Bakt., II, *10*, 177 (1903). POZZI-ESCOT, Bull. Soc. Chim., *27*, 284 (1902).

wechslungen Anlaß geben könne. LOEW unterschied eine unlösliche α-Katalase und eine lösliche β-Katalase, und nahm an, daß die erstere eine Nucleoproteinverbindung der β-Katalase sei. Es ist bisher noch nicht sicher, ob es sich in der unlöslichen Katalase um ein Endoenzym handelt oder ob adsorptive Bindungen im Spiele sind. LOEWS Katalasen gaben keine Guajac- und keine Indophenolreaktion, oxydierten jedoch Hydrochinon.

Für das Studium der Katalasewirkung hatte man in der bekannten Wirkung fein verteilten Platins auf H_2O_2, die besonders BREDIG durch seine Studien an dem durch elektrische Zerstäubung hergestellten Platinsol erläuterte, und die KASTLE und LOEVENHART (1) und andere Forscher in neuerer Zeit vielfach studierten, ein geeignetes Modell. Besonders die Arbeit von SENTER (2) über die Blutkatalase oder Hämase schien bezüglich der Reaktionskinetik weitgehende Analogien mit „anorganischen Fermenten" aufzudecken, indem beiderlei Vorgänge dem Verlaufe von Reaktionen erster Ordnung entsprechen, und die fördernde Wirkung kleiner Alkalimengen, die hemmenden Einflüsse durch Blausäure usw. in beiden Vorgängen wiederkehren.

Die Darstellungsmethoden zur Katalase sind noch wenig ausgebildet. Nach JACOBY (3) kann man aus Bac. Proteus bequem Dauerpräparate für Katalaseversuche gewinnen, entweder durch Aussalzen oder durch Methylalkoholfällung. Lehrreiche Versuche mit solcher Proteuskatalase beziehen sich auf Inaktivierung durch Sublimat und Reaktivierung mit Cyanid. Auch hier folgte der Reaktionsverlauf gut dem Gesetz für Reaktionen erster Ordnung, und die Abschwächung mit steigendem $H^{\cdot}$-Ionengehalt ist prägnant. Von Pflanzenmaterial empfiehlt sich die Bierhefe nach dem Verfahren von ISSAJEW (4) zur Bereitung eines wirksamen und reichlichen Fermentmaterials. Die Hefe wird an der Luft getrocknet, verrieben und mit Wasser kalt extrahiert. Das Extrakt fällt man mit Alkohol und trocknet im Vacuum. Wiederholte Alkoholfällung hat keinen Vorteil. Hingegen kann man durch Schütteln mit Kaolin das Eiweiß bis auf Spuren entfernen, ohne die Wirksamkeit des Präparates zu vermindern. Wesentlich dasselbe Verfahren benutzten CHODAT und BACH (5) bei der Gewinnung der Katalase aus Aspergillus niger, dessen Pilzdecken mit Glasstaub fein zerrieben wurden. Dieses Präparat war auf Äthylperoxyd unwirksam, während es H_2O_2 kräftig zerlegte. Vorteilhaft gewinnt man ferner nach EULER (6) Katalase aus Boletus scaber. Aus Tabakblättern bereitete LOEW die Katalase mittels Fällung durch Ammoniumsulfat. Keimlingsmaterial liefert sehr wirksame Extrakte (7) Auch Kleie und Getreidemehl sind stark katalasisch aktiv (8). Die Kata-

1) A. S. LOEVENHART u. J. H. KASTLE, Amer. Chem. Journ., *29*, 397, 563 (1903). Vgl. auch G. BAUDRAN, Compt. rend., *141*, 330, 891 (1905), üb. Wirkg. von Chloraten u. Hypochloriten in großer Verdünnung. Nach WACHTEL (Dissert. Jena, 1912) sollen bei der H_2O_2-Katalyse im Boden Tonkolloide das wesentliche Agens sein, nicht Mikroben. — 2) G. SENTER, Ztsch. physik. Chem., *44*, 257 (1903); Proc. Roy. Soc., *74*, 201 (1904); Ztsch. physik. Chem., *51*, 673 (1905); *74*, 101 (1911). L. VAN ITALLIE, Pharm. Weekbl., *43*, 27 (1906); Ak. Amsterdam, 1905. LOCKEMANN, Ztsch. physiol. Chem., *58*, 390 (1909). WOLFF u. DE STOECKLIN, Compt. rend., *152*, 729 (1911). BECHT, Amer. Journ. Physiol., *48*, 171 (1919); EULER, Biochem. Ztsch., *102*, 124 (1920). — 3) M. JACOBY, Biochem. Ztsch., *88*, 35; *89*, 350; *92*, 129 (1918); *85*, 124 (1919). — 4) W. ISSAJEW, Ztsch. physiol. Chem., *42*, 102 (1904). N. WENDER, Chem.-Ztg., *28*, 300 (1904). POZZI-ESCOT, Chem. Zentr., 1904, II, 633. A. BACH, Ber. chem. Ges., *39*, 1669 (1906). — 5) A. BACH u. CHODAT, Ebenda, *36*, 1756 (1903). VANDEVELDE u. LEBOUCQ, Chem. Zentr. (1904), I, 1906. — 6) H. EULER, Hofmeist. Beitr., *7*, 1 (1906). — 7) Vgl. V. GRAFE u. K. LINSBAUER, Sitz.ber. Wien. Ak. — 8) HOFFMANN u. SPIEGELBERG, Wochsch. Brau, *22*, 441 (1905). LIECHTI, Chem.-Ztg., *33*, 1057 (1909). C. H. BAILEY, Journ. of Biol. Chem., *32*, 593. Gemüse: FALK, MC GUIRE u. BLOUNT, Journ. Biol. Chem., *38*, 229 (1919).

lase aus Malz untersuchten EULER und VAN LAER (1); dieselbe ist noch in 7%igem Alkohol löslich. In der Zuckerrübenwurzel fand STANEK (2) die äußeren Gewebe katalasereicher als die inneren. Bei Bacterien, wo Katalase bis auf wenige Fälle bei allen untersuchten Arten gefunden wurde, konstatierte JORNS (3) gleichfalls das Vorkommen einer Endokatalase, die nicht in Lösung geht, und einer löslichen Ektokatalase in der Kulturflüssigkeit. Möglicherweise hat der Bacteriengehalt der Milch starken Einfluß auf deren katalasische Aktivität (4). Die Messung der Katalasewirkung nimmt man entweder durch die Bestimmung des unverbrauchten Anteils des H_2O_2 mittels Kaliumpermanganat und Schwefelsäure vor, durch Titration, oder durch die volumetrische Messung des entwickelten Sauerstoffes. Das erstere Verfahren scheint das exaktere, ist jedoch oft unanwendbar, da viele andere Permanganat zersetzende Stoffe zugegen zu sein pflegen. So fand man in der Tat häufig die Messung des entwickelten Gases unter kritischer Versuchsanstellung als das praktischere Verfahren (5).

Katalase verträgt Trocknen gut (6). Eine Lösung von Blutkatalase fand VAN ITALLIE nach ½stündigem Erwärmen auf 63° dauernd unwirksam geworden. VAN LAER (7) sah, daß Katalasen pflanzlicher Provenienz sich je nach der Zusammensetzung der Präparate gegen Erhitzen verschieden verhalten. Schutzkolloide und Schutzstoffe spielen auch hier eine große Rolle. Der Temperaturkoeffizient für Kartoffelkatalase beträgt nach APPLEMAN (8) pro 10° C 1,5, ebensoviel als SENTER für die Hämase gefunden hatte. Mit der Wirkung von Lichtstrahlen auf Katalase haben sich besonders BATTELLI und STERN (9) eingehend beschäftigt. Wie sonst sind die kurzwelligen Strahlen, und hier wieder die ultravioletten kräftig wirksam. ZELLER und JODLBAUER (10) konnten für die Katalase den Einfluß fluoreszierender Farbstoffe als Sensibilisatoren bei der Erzeugung photodynamischer Wirkungen feststellen. Narkotica verstärken die Wirkung der Hefekatalase nach EULER (11) beträchtlich.

Peroxydase beeinflußt die Tätigkeit der Katalase nach BACH (12) nicht. Hingegen fanden WAENTIG und STECHE (13), daß Trypsin die Katalase zerstört, und sie halten diese Tatsache für eine Stütze der Ansicht, daß Katalase ein Eiweißkörper sei. Die Präparate dieser Forscher gaben positive Eiweißproben, enthielten eine Zuckergruppe, stets Fe und PO_4. Ein Nucleoproteid liegt aber nicht vor, da sich Purinbasenbeimengungen abtrennen lassen. WINKLER (14) findet Katalase durch Erepsin angreifbar und meint, die Katalase könne daher nicht zur Eiweißgruppe im eigentlichen

---

1) EULER, Ark. f. Kemi, *1*, 365 (1906); H. VAN LAER, Bull. Soc. Chim. Belg., *23*, 293 (1909). LIEBERMANN, Pflüg. Arch., *104*, 176 (1904). — 2) V. STANEK, Ztsch. Zuck.Ind. Böhm., *31*, 207 (1907). Kartoffelkatalase: CH. O. APPLEMAN, Bot. Gaz., *50*, 182 (1910). — 3) A. JORNS, Arch. Hyg., *67*, 134 (1908). Auch E. LÖWENSTEIN, Münch. med. Wochsch., 50, Nr. 50 (1903). — 4) Vgl. KOOPER, GRIMMER, Milchw. Zentr., (1911), p. 264, 314. VAN DER VELDEN, Biochem. Ztsch., *3*, 403 (1907). — 5) Vgl. E. J. LESSER, Ztsch. Biol., *49*, 575 (1907). A. W. DOX, Journ. Amer. Chem. Soc., *32*, 1357 (1910). Katalasebestimmungs-Apparat: G. KOESTLER, Milchw. Zentr., *4*, 532 (1908). Katalase-Zahl: J. PRITZKER, Ztsch. Unt. Nahr., *30*, 49 (1915). — 6) H. ISCOVESCO, Soc. Biol., *58*, 1054 (1905). — 7) H. VAN LAER, Bull. Soc. Chim. Belg., *19*, 337 (1906). — 8) CH. O. APPLEMAN, Bot. Gaz., *50*, 182 (1910). Für Hämase: LOCKEMANN, l. c. — 9) BATTELLI u. STERN, Soc. Biol., *68*, p. 811 u. 1040 (1910). CATTARICO, Arch. Farm. Sper., *8* (1909). LOCKEMANN, l. c. — 10) M. ZELLER u. JODLBAUER, Biochem. Ztsch., *8*, 84 (1908). — 11) EULER, Ztsch. physiol. Chem., *105*, 83; *106*, 312 (1919). — 12) A. BACH, Ber. chem. Ges., *39*, 1670 (1906). — 13) P. WAENTIG u. O. STECHE, Ztsch. physiol. Chem., *83*, 315 (1913); Ebenda, *93*, 228 (1914). WAENTIG u. GIERISCH, Fermentforsch., *1*, 165 (1915). — 14) K. WINKLER, Fermentforsch., *1*, 105 (1915).

Sinne gehören. BACH sowohl als PALLADIN (1) fanden, daß der Katalasegehalt von Zymin bei der Autolyse allmählich abnimmt. Die Alkoholgärung beschleunigt die Zerstörung der Katalase stark. PALLADIN hebt auch die bedeutende Wirkungszunahme bei Gegenwart von Dinatriumphosphat hervor, ebenso durch K_2HPO_4, während Kaliumdihydrophosphat die Katalase hemmt. Schwach alkalische Reaktion fördert überhaupt die Katalasewirkung (2), während Säuren sie stark herabsetzen. Die Wirkung der Säuren ist im wesentlichen, wie eine Reihe von Untersuchungen an der Blutkatalase festgestellt hat, eine Wirkung der Wasserstoffionen. MICHAELIS und PECHSTEIN (3) fanden, daß das Optimum der Wirkung sehr nahe bei jener Wasserstoffionenkonzentration liegt, welche dem isoelektrischen Punkt der Katalase entspricht. Die Katalase besitzt nach MICHAELIS einen isoelektrischen Punkt von $4{,}31 \cdot 10^{-6}$, ist also streng elektrisch amphoter. Die hemmende Wirkung von Neutralsalzen tritt deutlich hervor, und zwar sind die Anionen das Agens mit einer Abstufung in aufsteigender Folge von Sulfat, Chlorid, Acetat und Nitrat. Schwermetallsalze schädigen (4). BATTELLI und STERN (5) haben sich besonders eingehend mit der Wirkung des Ferrosulfat auf Katalase befaßt. ISCOVESCO (6) prüfte die Schädigung durch kolloidales Arsenik, DUNCKER (7) jene durch Blausäure, Phosphor und Chloralhydrat. ZALESKI und ROSENBERG (8) fanden, daß die Behandlung katalasehaltigen Materials mit Methylalkohol die Enzymwirkung besonders stark ungünstig beeinflußt.

Während die älteren Arbeiten über die Reaktionskinetik der Katalase, wie jene von SENTER, VAN LAER, ISCOVESCO, EULER (9) meist zu dem Ergebnis gekommen waren, daß die Katalasewirkung dem Gesetze von Reaktionen erster Ordnung folgt (nur HERLITZKA (10) war zu einer anderen Auffassung gekommen), haben die neueren Arbeiten von WAENTIG und STECHE, und jene von MICHAELIS erwiesen (11), daß der früher nicht ausreichend beachtete Gehalt der Lösungen an $H^{\cdot}$-Ionen und an Salzen, sowie wohl auch das nicht leicht kontrollierbare Zurückhalten von Sauerstoff bei der gasvolumetrischen Kontrolle jene Resultate vorgetäuscht hatte, und daß man von einem unimolekularen Verlauf der Reaktion nicht sprechen kann. WAENTIG und STECHE legen namentlich auf die Adsorptionsvorgänge ein großes Gewicht bei dem Reaktionsverlaufe. MICHAELIS und PECHSTEIN meinen, daß die Zeitumsatzregel für die Katalase besonders durch eine Zersetzung des Enzyms bedingt wird. Empirisch ergab sich, daß sich der Reaktionsverlauf befriedigend durch die Beziehung $1 : a^{-\frac{1}{1{,}85}}$ darstellen läßt, wenn sich die zur Erzielung eines bestimmten Umsatzes erforderlichen Zeiten in zwei Enzymlösungen wie 1 : a verhalten. Die biologische Funktion der Katalase ist noch recht wenig klar. O. LOEW (12) hat die naheliegende Mög-

1) A. BACH, Ber. chem. Ges., *39*, 1669 (1906). PALLADIN, Biochem. Zentr., *10*, 746 (1910). — 2) Alkali: H. VAN LAER, Bull. Soc. Chim. Belg., *23*, 293 (1909). H. EULER, Hofmeist. Beitr., *7*, 1, 1906. — 3) L. MICHAELIS u. H. PECHSTEIN, Biochem. Ztsch., *53*, 320 (1913). WAENTIG u. STECHE, Ebend, *60*, 463 (1914). Salzwirkung: SANTESSON, Skand. Arch. Physiol., *39*, 236 (1920). — 4) Vgl. auch W. FAVRE, Ebenda, *33*, 32 (1911). — 5) BATTELLI u. STERN, Soc. Biol., *59*, 521, 580 (1905); *60*, 416 (1906). — 6) ISCOVESCO, Ebenda, *58*, 24 (1905). Hemmung durch Selenverbindungen: V. E. LEPINE, Biochem. Bull., *3*, 460 (1914). — 7) FR. DUNCKER, Dissert. München 1911. — 8) W. ZALESKI u. ROSENBERG, Biochem. Ztsch., *33*, 1 (1911). — 9) SENTER, l. c. VAN LAER, Zentr. Bakt., II, *17*, 546 (1906). ISCOVESCO, Soc. Biol., *60*, 224, 277, 352, 409 (1906). EULER, l. c. 1906. — 10) A. HERLITZKA, Acc. Linc. (5), *15*, II, 333 (1906). — 11) P. WAENTIG u. O. STECHE, Ztsch. physiol. Chem. *72*, 226 (1911); *79*, 446 (1912); Zoologica, *67* (1913). MICHAELIS u. PECHSTEIN, l. c. 1913. — 12) O. LOEW, Pflüg. Arch., *128*, 560 (1910); Zentr. Bakt., II, *21*, 1 (1908).

lichkeit, daß die Katalase die Funktion habe, die bei der Zellatmung entstehenden Peroxyde unschädlich zu machen, in den Vordergrund gerückt, und viele andere Autoren haben sich dieser Meinung angeschlossen (**1**). CHODAT und NEUHAUS (**2**) haben dagegen eingewendet, daß die Katalase auf organische Peroxyde nicht zu wirken scheint, da das Äthylperoxyd durch Katalase nicht verändert wurde. Auch zeigte es sich, daß Peroxydase und Wasserstoffperoxyd auf Pyrogallol nicht schwächer einwirkte, wenn man Katalase zusetzte, als sonst. In der Tat ist es auch schwer verständlich, warum so große Massen von Katalase allenthalben verbreitet sind, wenn nur so geringe Mengen von Peroxyden, daß man sie überhaupt nicht sicher nachweisen kann, in den Zellen vorkommen. Hingegen ist es wohl überaus wahrscheinlich, und auch von der Mehrzahl der Autoren angenommen, daß die Katalase in einem noch unbekannten wichtigen Zusammenhange mit der Sauerstoffatmung stehe und ein aerobes Enzym darstellt (**3**).

Von mehreren Seiten ist behauptet worden, daß der Gehalt an Katalase mit dem Umsatz der Fette zusammenhänge, so von EULER (**4**) und von DELEANO (**5**), der behauptete, daß bei der Keimung von Ricinus der Katalasegehalt bei der Keimung mit dem Fettumsatze wachse und nach Verschwinden des Fettes sich sehr verringere. Nach FREEDERICKSZ (**6**) vermehrt alles, was Atmung steigert, den Katalasegehalt, und bei Sauerstoffabschluß findet auch bei hoher Temperatur keine Steigerung der katalasischen Wirkung statt.

Wasserstoffperoxyd kann man gewissermaßen als die erste Reduktionsstufe des molekularen Sauerstoffes deuten, wenn derselbe Wasserstoff bindet, wie es bei der Atmung gedacht werden muß. Das Wasser würde dann die zweite Reduktionsstufe sein: O:O; HO · O · H; H · O · H. Man könnte sich nun vorstellen, daß die Katalase die Funktion hat, aus dem zunächst entstehenden Hydroperoxyd den Sauerstoff zu regenerieren, und so wieder für die Atmungstätigkeit zu gewinnen.

Auf die tierische Katalase, die namentlich durch BATTELLI und STERN (**7**) in allen entbluteten Organen nachgewiesen worden ist, brauchen wir hier nicht näher einzugehen, nachdem hierüber eine ausführliche Zusammenfassung seitens der genannten Forscher vorliegt (**8**). Es sei nur erwähnt, daß in tierischen Organen nach BATTELLI und STERN (**9**) ein Stoff vorkommen soll, den sie als Antikatalase bezeichnen, weil er thermolabil ist und die Katalase inaktiviert. Ein richtiges Antienzym ist dies aber nicht. Sehr kleine Mengen von Alkohol oder Aldehyd sollen die schädliche Wirkung der Antikatalase verhindern. Auch ist in den Geweben ein als „Philokatalase" bezeichneter Stoff vorhanden, welcher die Katalasezerstörung durch die Antikatalase aufhält. Analoga aus pflanzlichem Gewebe kennt man nicht.

---

1) SHAFFER, Amer. Journ. Physiol., *14*, 299 (1905). BATTELLI u. STERN, Compt. rend., *141*, 1044 (1905). HERLITZKA, Atti Acc. Linc. (5), *16*, II, 473 (1907). K. SPIRO, Münch. med. Woch.sch., 1915, Nr. 15, p. 497. — **2**) R. CHODAT u. F. NEUHAUS, Arch. Sci. phys. nat. Genève, *19*, 105 (1905). — **3**) Vgl. A. ROSENBERG, Ber. bot. Ges., *28*, 280 (1910). ZALESKI u. ROSENBERG, Biochem. Ztsch., *33*, 1 (1911). E. J. LESSER, Ztsch. Biol., *49*, 575 (1907); *48*, 1 (1906). Beziehung zur Atmungsintensität bei Mais- und Kartoffelkatalase: CH. O. APPLEMAN, Amer. Journ. of Bot., *5*, 207 u. 223 (1916). In Bananenfrüchten: TALLARICO, Arch. Farm. sper., *7*, 27 (1908). — **4**) H. EULER, Hofmeist. Beitr., *7*, 1 (1906); Zentr. Bakt., II, *21*, 609 (1908). — **5**) N. T. DELEANO, Ebenda, *24*, 130 (1909). — **6**) WL. FREEDERICKSZ, Bull. Soc. Bot. Genève (2), *3*, No. 2 (1911). — **7**) BATTELLI u. STERN, Soc. Biol., *58*, 300 (1905); *60*, 344 (1906). — **8**) Dieselben, Ergebn. d. Physiol., *10*, 531 (1910). Katalasebildung im Tierkörper: W. E. BURGE, Journ. of Biol. Chem., *37*, 343 (1919). — **9**) BATTELLI u. STERN, Compt. rend., *140*, 1352 (1905); *141*, 139 (1905); Soc. Biol., *58*, 758 (1905).

Abschnitt 2: **Die anaerobe Atmung.**

Neunundfünfzigstes Kapitel: **Die Resorption von chemisch gebundenem Sauerstoff durch die Pflanzen.**

§ 1.

Die Anaerobiose.

Der alte biologische Lehrsatz, daß Organismen ohne freien Sauerstoff dauernd nicht am Leben erhalten werden können, wurde 1861 durch die fundamentalen Versuche von PASTEUR (**1**) in seiner allgemeinen Gültigkeit widerlegt.

PASTEUR experimentierte mit Glaskolben, welche an ihrem Halse in ein engeres, nach abwärts gebogenes Rohr ausgezogen waren. Die Kolben wurden mit Nährlösung beschickt und sodann die Luft aus dem Kolbeninhalte durch Kochen entfernt, während die Rohrmündung in Quecksilber tauchte. Nach dem Erkalten brachte PASTEUR eine geringe Flüssigkeitsmenge, welche Spaltpilze oder Hefe enthielt, durch den Quecksilberverschluß in den Kolben ein. Nun konnte tagelang eine Vermehrung des Aussaatmaterials beobachtet werden. Damit war jedenfalls zunächst der Beweis erbracht, daß es Organismen gibt, unter ihnen auch die Hefe, welche ihr Leben mit sehr geringen Sauerstoffmengen fristen können. Da aber das Wachstum der sich entwickelnden Mikroben so stark war, daß dieser geringe Sauerstoffrest sehr bald aufgezehrt sein mußte, so war es sogar denkbar, daß der größte Teil ihrer Entwicklung gänzlich ohne Sauerstoff vor sich gegangen ist.

Die experimentellen Erfahrungen von PASTEUR wurden hierauf durch TRAUBE, FITZ, NENCKI, HÜFNER (**2**) für Hefen und Spaltpilze vollkommen bestätigt. Den klassischen Untersuchungen von PASTEUR verdanken wir weiter den Nachweis, daß Bierhefe (nach FITZ verhält sich Mucorhefe analog), Sauerstoffentziehung nur dann verträgt, wenn vergärbarer Zucker zur Verfügung steht, wenn also die nötige Betriebsenergie aus dem Zucker durch Alkoholgärung gewonnen werden kann. Milchzucker vermag daher das anaerobe Leben solcher Hefen, welche ihn nicht zu spalten vermögen, nicht zu unterhalten.

Alle diese Erfahrungen hatten nur bewiesen, daß es Mikroorganismen gibt, die sowohl bei Luftzutritt als bei Luftabschluß wachsen können, die also nach dem später von LIBORIUS (**3**) geprägten und seither allgemein gebräuchlichen Ausdrucke „fakultative Anaerobionten“ sind. Trotz anfänglicher Zweifel [HOPPE-SEYLER (**4**)] zeigte der Lauf der Erfahrungen, daß nicht wenige Spaltpilze zum Unterschiede von Hefe und

---

1) L. PASTEUR, Compt. rend., *52*, 344, 1260 (1861); *56*, 416, 1189 (1863); Bull. Soc. Chim. (1861), p. 61, 79; Compt. rend., *75*, 784 (1872); *80* (1875); Étude sur la bière (1876), p. 274 und andere Stellen. — **2**) M. TRAUBE, Ber. chem. Ges., *7*, 876; *10*, 510 (1877). A. FITZ, Ebenda, *9*, 1352 (1876). A. MAYER, Landw. Jahrb., *4*, 982 (1875). G. HÜFNER, Journ. prakt. Chem., *13*, 475 (1876). M. NENCKI, Ebenda, *19*, 337 (1879). LACHOWICZ u. NENCKI, Pflüg. Arch., *33*, 1 (1884). NENCKI, Zur Biologie d. Spaltpilze (1880); Arch exp. Pathol., *21*, 299 (1886). HARTOG u. SWAN, Report. Brit. Ass. (1886), p. 706. — **3**) LIBORIUS, Ztsch. Hyg., *1*, 115 (1886). — **4**) HOPPE-SEYLER, Ztsch. physiol. Chem., *8*, 214 (1884).

zahlreichen anderen Spaltpilzen sich gegen Luftzutritt nicht indifferent verhalten, sondern überhaupt nicht oberhalb einer, öfters sehr geringen, Sauerstoffpressung zu wachsen vermögen. Schon PASTEUR hatte darauf aufmerksam gemacht, daß die von ihm gezüchteten Erreger der Buttersäuregärung in einer Nährflüssigkeit, durch welche ein Kohlensäurestrom geleitet wurde, kräftig wuchsen, jedoch abstarben, wenn ein Luftstrom 2 Stunden lang durch die Flüssigkeit geleitet worden war. Der später von LIBORIUS zur Kennzeichnung dieser Verhältnisse gewählte Ausdruck „obligate Anaeroben" umfaßte alle Lebewesen, die bei der in der Luft gebotenen Partiärpressung des Sauerstoffes nicht zu gedeihen vermögen, und die bei geringen Sauerstoffkonzentrationen, wie sie die gewöhnlichen Aeroben nicht mehr ertragen können, alle Lebensfunktionen abwickeln. Es war nun noch immer die wichtige Frage offen, ob es Organismen gibt, die überhaupt ohne Sauerstoff zu leben imstande sind, oder ob alle Organismen Sauerstoff brauchen, teilweise allerdings in so geringer Menge, daß sie praktisch als Anaerobe gelten dürfen. BEIJERINCK entschloß sich zuerst zu der letzteren Annahme und schlug vor, die LIBORIUSschen Bezeichnungen durch die Benennungen „Aerophile" und „Mikroaerophile" zu ersetzen (1). Die Aerophilen würden sowohl die Aeroben umfassen, wie jenen Teil der fakultativ Anaeroben, welche ihr Wachstum in gewöhnlicher Luft fortsetzen und ein relativ hochgelegenes Sauerstoffoptimum haben. Die Mikroaerophilen umfassen alle Formen, die an gewöhnlicher Luft nicht wachsen, weil ihr Sauerstoffoptimum sehr tief liegt. BEIJERINCK (2) illustrierte dies durch die Atmungsfiguren, wie sie an Bacterien, welche sich in einem schräg zwischen Deckglas und Objektträger hängenden Tropfen befinden, sichtbar werden. Hier sammeln sich die Aerophilen am Rande des Tropfens an, wo ihnen der meiste Sauerstoff zur Verfügung steht, andere suchen eine Zone mittlerer Sauerstoffspannung auf, gewisse Spirillen aber sammeln sich dort, wo die Sauerstoffspannung am kleinsten ist. Auch in den Versuchen von ENGELMANN (3) über Ansammlung von Bacterien um Sauerstoff ausscheidende Algenzellen trat hervor, wie sich infolge des ungleichen Sauerstoffbedürfnisses der Mikroben ringförmige Ansammlungen in verschiedener Entfernung von der Alge bildeten. Noch viel allgemeiner anwendbar ist die andere von BEIJERINCK angegebene Untersuchungsmethode, welche die sogenannten Bacterienniveaus benutzt, wie sie sich zeigen, wenn man Reagensglaskulturen in üblicher Weise anlegt und die Gelatine nach dem Impfen mit einer 1—10 cm hohen Wasserschicht bedeckt. Je nach der Sauerstoffbegierde treten plattenförmige Ansammlungen der Bacterien in verschiedener Höhe des Wassers auf, dort, wo die betreffenden Mikroben die ihnen zuträgliche Sauerstoffkonzentration und Nährstoffmenge vorfinden. BEIJERINCK (4) hat aber auch jene Fälle, welche wie Granulobacter butylicus, scheinbar sich als obligate dauernde Anaerobie darstellten, als Mikroaerophilie gedeutet, indem er annahm, daß der benutzte Würzenährboden noch gewisse Mengen Sauerstoff in lockerer Bindung festgehalten habe. Tatsächlich gedieh diese Mikrobe nur auf Würze, nicht aber auf Albumose und Zucker bei völligem dauernden O_2-Aus-

---

1) M. BEIJERINCK, Akad. Amsterdam, 28. Mai 1898. Vgl. auch L. ERRÉRA, Recueil d'Oeuvres, *4*, 369 (1910). — 2) BEIJERINCK, Zentr. Bakt., *14*, 837 (1893). — 3) TH. ENGELMANN, Bot. Ztg. (1881), p. 441; (1882), p. 338; (1888), p. 696. Abbild. in Med. Akad. Wet., Amsterdam (1894). — 4) BEIJERINCK, Akad. Amsterdam (2), I, Nr. 10 (1893); Arch. Néerland. (2), II, 397 (1899).

schluß. Ja, BEIJERINCK (1) ging so weit, zu behaupten, daß Anaerobiose dadurch vorgetäuscht werden kann, daß Bacterien in ihrem Körper eine gewisse Sauerstoffreserve beherbergen, die ihnen temporär das Leben ohne Sauerstoff gestattet. Man kann natürlich nicht annehmen, daß bei den Mikroaerophilen der Sauerstoff dieselbe Rolle spielen muß wie bei den Luftorganismen. BEIJERINCK vertritt die Ansicht, daß hier der Sauerstoff gewisse lebenswichtige Funktionen als Reizstoff ausübe.

Die wichtigen Untersuchungen von CHUDJAKOW (1) beleuchteten die Angelegenheit von einer ganz anderen Seite. Ausgehend von der durch PASTEUR festgestellten Tatsache, daß die Buttersäuregärung durch Luftzutritt schon nach wenigen Stunden sehr stark gehemmt wird, fand er, daß diese Hemmung wirklich mit einem Absterben der Bacterien zusammenhängt, welches durch nichts anderes als durch den Sauerstoff bedingt sein konnte. Bei der Prüfung einiger anaerober Arten stellte es sich heraus, daß diejenige O_2-Menge, welche eben noch das Wachstum gestattet, spezifisch verschieden ist. Während Rauschbrandbacillen noch bei 1,04 % O_2-Gehalt der Atmosphäre wachsen konnten, lag die Grenze für Tetanusbacillen bei 0,65 %, ebenso für den Bacill. oedematis maligni, bei 0.27 % für Clostridium butyricum und bei 0,13 % für Bactridium butyricum. So wurde es wahrscheinlich, daß sich die einzelnen Formen nur durch die Lage ihres Sauerstoffmaximums und -optimums unterscheiden und für die Definierung der obligat Anaeroben bleibt es, wie WUND (2) richtig hervorhebt, das einzige Kriterium, daß sie keine untere Sauerstoffgrenze haben, sondern auch ohne jede Spur von Sauerstoff zu gedeihen vermögen. Solche Formen soll es nun nach A. MEYER und BREDEMANN (3) tatsächlich in Bac. amylobacter und Bac. asterosporus geben, für welche sich bei sorgfältigster Eliminierung auch der letzten Sauerstoffspuren keine Wachstumsgrenze und untere Grenze für die Sporenkeimung ergab. Aber auch für solche Mikroben paßt der Name „Obligatanaerobe“ absolut nicht, da dieselben noch bei meßbaren Sauerstoffmengen ihren ganzen Entwicklungsgang abmachen können.

Wirkliche Anaerobe, welche nur bei gänzlicher Abwesenheit von Sauerstoff zu wachsen vermögen, kennt man also nach allem überhaupt nicht. Den extremsten Fall stellen vielmehr solche Mikroben vor, die ein sehr niedrig gelegenes Sauerstoffmaximum besitzen, aber auch bei möglichster Entfernung des Sauerstoffes noch nicht gehemmt werden. MEYER (5) meint deshalb, daß eine Charakterisierung des Sauerstoffbedürfnisses bloß durch die Anführung der „Kardinalpunkte“ für Wachstum und Sporenkeimung: Minimum, Optimum und Maximum möglich sei. In dieser Hinsicht stellt sich nun eine vollkommene Abstufung der verschiedenen Arten und ein allmählicher Übergang zwischen den gewöhnlich als Anaerobe und Aerobe bezeichneten Formen heraus. Ich gebe nachfolgende Daten nach einer Tabelle von A. MEYER, wozu zu bemerken ist, daß die atmosphärische Luft bei 18° und 750 mm Quecksilberdruck 276 mg Sauerstoff im Liter enthält. Die Kardinalpunkte für die Sporenkeimung waren folgende:

---

1) BEIJERINCK, Zentr. Bakt., II, *3* (1897). — 2) CHUDJAKOW, Zur Lehre von der Anaerobiose, Moskau 1896. Zentr. Bakt. II, *4*, 389 (1898). — 3) M. WUND, Ebenda, *42*, 97 (1906). — 4) BREDEMANN, Ebenda, *22*, 44 (1908); *23*, 392 (1909). — 5) A. MEYER, Ebenda, I, *49*, 305 (1909).

	Minimum	Optimum	Maximum
Bac. amylobacter .	0 mg	? wächst gut bei 10 mg	etwa 25 mg
„ asterosporus .	0 „	100 mg	5600 „
„ fusiformis . .	6,8 „	70 „	1061 „
„ mycoides . .	4,3 „	70 „	1336 „
„ parvus . . .	3,0 „	276 „	5687 „
„ sphaericus. .	3,0 „	276 „	2163 „
„ alvei . . .	3,0 „	276 „	1061 „
„ simplex . .	6,8 „	276 „	1263 „
„ lacticola . .	4,3 „	276 „	1336 „
„ robur . . .	4,3 „	276 „	3002 „
„ teres . . .	4,3 „	276 „	5024 „
„ carotarum . .	6,8 „	276 „	2163 „
„ tumescens. .	9,4 „	276 „	2163 „
„ silvaticus . .	9,4 „	276 „	3002 „
„ subtilis. . .	4,3 „	400 „	4317 „
„ pumilus . .	6,8 „	400 „	1336 „
„ lactis . . .	20,0 „	400 „	1336 „

Dabei ist hervorzuheben, was auch bei den Untersuchungen von WUND über aerobe Formen hervortritt, daß einem höheren Minimum nicht immer auch ein höheres Maximum entspricht. BURRI und KÜRSTEINER (1), deren Resultate mit den vorgenannten übereinstimmen, betonten, daß die ersten Generationen anaerober Formen gegen Sauerstoffentziehung empfindlicher sein können als die späteren, bei denen es geschehen kann, daß sie bei beschränktem Sauerstoffzutritt sogar besser wachsen, als bei totaler Sauerstoffentziehung. Dies, wie die von WILLIMSKI (2) erwähnte Tatsache, daß auch der Übergang von einer Sauerstoffspannung zu einer niedrigen besser vertragen werden kann, wenn er sich nicht zu schroff vollzieht, scheint darauf hinzudeuten, daß sich Anpassungen in der Ernährung vollziehen können, wenn man den Mikroben genügend Zeit dazu läßt. Hingegen ist die von verschiedenen Seiten (3) aufgestellte Behauptung, daß sich Obligatanaerobe durch Ernährungseinflüsse in aerobe verwandeln lassen, wohl sicher auf unkritische Versuchsanstellungen zurückzuführen. Für Putrificus hat PRINGSHEIM (4) gefunden, daß er sich auch bei Sauerstoffzutritt entwickelt, und Bact. coli übt seine Pflanzenreste zersetzende Tätigkeit nach CARBONE (5) besonders unter anaeroben Bedingungen aus. Daß die Gegenwart von festen Partikeln beim Gedeihen von Anaeroben eine Rolle spielen kann, vielleicht durch Adsorption von Sauerstoff, scheint aus einigen Angaben (6) hervorzugehen. Anpassung von Anaeroben an ein höheres Sauerstoffoptimum innerhalb gewisser Grenzen haben auch FERMI und BASSU (7) angegeben, die übrigens der Meinung sind, daß bei völligem Ausschlusse von Sauerstoff die Entwicklung aller Arten eine minimale sei.

---

1) BURRI u. J. KÜRSTEINER, Zentr. Bakt., II, *19*, 1 (1907); *21*, 289 (1908). — — 2) W. WILLIMSKI, Arch. Hyg., *54*, Heft 4 (1905). Vgl. auch G. KORAEN, Zentr. Bakt., I, *39*, 508 (1905). — 3) Vgl. TAROZZI, Biochem. Zentr., *4*, Ref. 1619 (1906). WROZEK, Zentr. Bakt., I, *43*, 17; *44*, 607 (1907). BOLOGNESI, Ebenda, *43*, 113 (1907). G. ROSENTHAL, Soc. Biol., *58*, 48 (1906); Bot. Zentr., *110*, 664. GUILLEMARD, Soc. Biol., *70*, 685 (1911). Kritik: Mlle SZCZAWINSKA, Ebenda, *69*, 15 (1910). — 4) H. PRINGSHEIM, Zentr. Bakt., II, *21*, 673 (1908). — 5) D. CARBONE u. R. MARINCOLA-CATTANEO, Arch. Farm. Sper., *7* (1908). — 6) S. HATA, Zentr. Bakt., I, *46*, 539 (1908). ROSS VAN LENNEP, Folia microbiol., *1*, Nr. 3 (1913). — 7) CL. FERMI u. E. BASSU, Zentr. Bakt., I, *38*, 138 (1905). BASSU, Ebenda, II, *15*, 644 (1905).

Wie empfindlich manche Anaerobenformen gegen plötzliche Einwirkung von Luft sein können, geht besonders aus den Versuchen von BACHMANN (1) hervor, der zeigte, daß die vegetativen Zustände von Bac. amylobacter, Bac. botulinus, Paraplectrum foetidum schon nach 10 Minuten langer Lufteinwirkung nicht nur ihr Wachstum einstellen, sondern getötet werden. Die Sporen verloren ihre Keimfähigkeit nach 8tägigem Aufenthalt an der Luft.

JUNGANO und DISTASO (2) haben eine Zusammenfassung der verschiedenen anaeroben Bacterienformen geliefert.

KITASATO und WEYL (3) haben gezeigt, daß oxydierende Stoffe wie chromsaure Alkalisalze, Chlorate, Jodate den Anaeroben bereits in Konzentrationen schädlich werden, welche Aerobe noch nicht im mindesten beeinträchtigen. Darauf wären wohl anschauliche Demonstrationsversuche zum Nachweise von Anaeroben zu gründen. Meist benutzt man hierzu die später zu erwähnende Entfärbung verschiedener Farbstoffe.

Auf die Technik der Anaerobenkultur einzugehen, ist hier nicht unsere Aufgabe, dieselbe wird in den Hand- und Lehrbüchern der Mikrobiologie ausführlich behandelt, z. B. von OMELIANSKY (4), und muß von jedem beherrscht werden, der sich mit biologisch-chemischen Untersuchungen befassen will. Den weitgehendsten Anforderungen wird die von A. MEYER (5) ausgebildete Methodik entsprechen, welche jederzeit eine genaue Feststellung der gebotenen Sauerstoffspannung gestattet. Als empfindliches Reagens auf Spuren von Sauerstoff kann man die alkalische Brenzcatechin-$FeSO_4$-Lösung nach BINDER und WEINLAND empfehlen (6), sowie die Reaktion von CHRISTOMANOS (7) mit Phosphortribromid und 10% $Cu(NO_3)_2$, welches mit Äther überschichtet in Gegenwart von Sauerstoff eine Grünfärbung des Äthers erzeugt, während die darunter befindliche Schichte rot ist. Einen sehr guten Apparat zum Aufbewahren von anaeroben Reagensglaskulturen gab OMELIANSKY (8) an. Auch BURRIS (9) methodische Winke sind beachtenswert. KÜRSTEINER (10) fand die von WRIGHT und BURRI benutzte Methodik bei kritischen Vergleichen als die beste. Nach SMITH (11) lassen sich Gärungsröhrchen sehr gut bei der Anaerobenzucht anwenden. Zum Entfernen des Sauerstoffes wird meist die Wasserstrahlluftpumpe und Kali-Pyrogallolmischung benutzt. Bedeutend schneller beseitigt man die letzten Sauerstoffspuren durch obligataerobe Bacterien. Dauerndes Fernhalten von Sauerstoff läßt sich aber mit Sicherheit nur durch Zuschmelzen der Glasapparate und Vermeidung von Kautschukverbindungen erreichen. Über Anlegen von anaeroben Platten sind die Angaben von HEIM (12) zu vergleichen. Praktisch ist nach meinen Erfahrungen die von EPSTEIN eingeführte Montierung

---

1) F. BACHMANN, Zentr. Bakt., II, *36*, 1 (1912). — 2) M. JUNGANO u. A. DISTASO, Les Anaérobies, Paris 1910. OMELIANSKY, Lafars Handb. techn. Mykol., *1*, 576. — 3) KITASATO u. WEYL, Ztsch. Hyg., *8*, 41; *9*, 17. HESSE, Ebenda, *15*. — 4) OMELIANSKY, l. c. FUHRMANN, Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *5*, I, 584 (1911). — 5) A. MEYER, Zentr. Bakt., II, *15*, 337 (1905). — 6) BINDER u. WEINLAND, Ber. chem. Ges. *46*, 255 (1913). — 7) A. C. CHRISTOMANOS, Verh. Naturf.-Ges. (1905), II, *1*, 76. — 8) OMELIANSKY, Zentr. Bakt. II, *8*, 711 (1902). — 9) BURRI, Ebenda, 533. — 10) J. KÜRSTEINER, Ebenda, *19*, 1, 202 (1907). — 11) TH. SMITH, BROWN u. WALKER, Journ. med. Research, *14*, 193 (1905). Vgl. auch F. MARINO, Ann. Pasteur, *21*, 1005 (1907). BIFFI, Zentr. Bakt., I, *44*, 280 (1907). RUZIČKA, Arch. Hyg., *58*, 327 (1906). LIGNIÈRES, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 1091 (1919). — 12) L. HEIM, Zentr. Bakt., I, *55*, 337 (1910). Ferner OGATA, Ebenda, *73*, 75 (1914). Stickstoff als Kulturmedium: A. JAISER, Ebenda, *78*, 309 (1916). Oidium lactis zur Beseitigung von Sauerstoffspuren: BEIJERINCK, Akad. Amsterdam, *27*, 1089 (1919).

von Petrischalen mit einem dichtschließenden Kautschukring, der zwei Rohransätze zur Gasdurchleitung besitzt.

Schon die Aufdeckung der anaeroben Gärungsvorgänge durch PASTEUR, wie Alkoholgärung, Milchsäuregärung und Buttersäuregärung des Zuckers, zeigte die Bedeutung der Kohlenhydrate für den Stoffwechsel der Anaeroben. Nach SMITH (1) wachsen obligatanaerobe Bacterien, wie Rauschbrand- und Tetanusbacillen überhaupt nicht ohne Darreichung von Zucker; doch haben die Untersuchungen von RITTER (2) gezeigt, daß im anaeroben Leben von fakultativen Anaerobiern außer Zucker auch höhere Alkohole, Oxysäuren, nicht aber Chinasäure oder Inosit verarbeitet werden. Die Stickstoffquellen waren von untergeordneter Bedeutung. Nitrate waren günstig, Nitrite jedoch nicht. CHUDJAKOW hat hervorgehoben, daß bei den Fakultativanaerobiern der Nährwert des Zuckers bei Sauerstoffzutritt nicht derselbe ist, wie bei Sauerstoffabschluß. So verarbeitet Bac. subtilis Glucose nur bei aerobem Wachstum besser als Glycerin. In komprimiertem Sauerstoff wächst er auf Glycerin sogar besser; in reinem Sauerstoff bei normalem Druck gedeiht er auf Zucker und Glycerin gleich gut. Auch bei der natürlichen Zersetzung pflanzlicher Materialien unter Luftabschluß verschwinden vor allem die N-freien Extraktstoffe (3). Schon bei den Pilzen sind Fälle selten, in denen dauernd normales Leben bei sehr geringem Sauerstoffdruck möglich ist, so daß man von Anaerobie sprechen kann. Von den Saccharomyceten weiß man, daß sich ihre Gärtätigkeit bei Luftabschluß und Luftzutritt gleichmäßig abspielt, nur wird die Sprossungstätigkeit durch Sauerstoff angeregt (4). Mucorineen zeigen in ihren Sproßmycelen, die zur Alkoholgärung befähigt sind, besondere Anpassungen an das anaerobe Leben. Nach DOP (5) soll aber auch Saprolegnia zur Anaerobiose befähigt sein.

Bei den Algen fehlen uns sichere Hinweise auf eine wirkliche Anaerobiose, und es ist trotz mancher Befunde, wie jenen von KÜHNE an Chara, welche wochenlang unter strengstem Sauerstoffabschluß ihre Plasmaströmung fortsetzt, nicht wahrscheinlich, daß hier noch Anaerobiose vorkommt. Bei den höheren Pflanzen ist, wie wir wiederholt darzulegen Gelegenheit hatten, ein temporäres Leben, selbst Wachstum, wie besonders NABOKICH (6) gezeigt hat, ohne Sauerstoffdarreichung möglich. Doch sind dies ausschließlich vikariierende Vorgänge, welche ein normales Leben nicht gewährleisten können und zu dem die verschiedenen Blütenpflanzen auch in sehr ungleichem Maße befähigt sind (7). Immerhin deuten die Erfahrungen an Sumpfpflanzen, wie jene von TAKAHASHI (8) über die Keimung von Oryza, und die Beobachtungen von GOLA (9) darauf hin, daß sich den Sauerstoffatmungsprozessen wenigstens teilweise echt anaerobe Vorgänge, wie die Alkoholgärung, zugesellen, um Sauerstoffbeschränkung besser überwinden zu können, so daß wir hier noch Andeutungen von anaeroben Stoffwechselvorgängen vor uns haben. Gegen manche Versuche über anaerobe Glykolyse bei Blütenpflanzen sind übrigens Einwände in der Richtung erhoben worden, daß Mikrobenwirkungen nicht

---

1) SMITH, Zentr. Bakt., I, *18*, 1. — 2) G. RITTER, Ebenda, II, *20*, 21 (1907). Bezügl. Nitraten auch A. VEILLON u. MAZÉ, Soc. Biol., *68*, 112 (1910). — 3) Vgl. KÖNIG, SPIECKERMANN u. KUTTENKEULER, Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mitt. (1906), p. 178. — 4) L. NATHAN u. W. FUCHS, Ztsch. ges. Brauwes., *29*, Nr. 16 (1906). — 5) DOP, Zentr. Bakt. II, *15*, 268 (1905). — 6) A. J. NABOKICH, Landw. Jahrb., *38*, 51 (1908); Biochem. Zentr., *10*, 744 (1910). — 7) E. LEHMANN, Jahrb. wiss. Bot., *49*, 61 (1911). — 8) TAKAHASHI, Bull. Coll. Agr. Tokyo, *6*, 439 (1905). 9) G. GOLA, Atti Acc. Torino, *40*, 880 (1905).

ausgeschaltet gewesen seien (1). Über die aus der Tierphysiologie vorliegenden Erfahrungen über Anaerobiose oder Anoxybiose wäre auf die neueren Zusammenfassungen von LESSER (2) hinzuweisen. Konform mit der Auffassung der anaeroben Prozesse an Blütenpflanzen muß auch hier gesagt werden, daß die beobachteten anaeroben Vorgänge wie sie LESSER am Regenwurm, WEINLAND (3) an Calliphoralarven erläuterte, nicht dem normalen Leben angehören und nicht als echte Anaerobiose zu bezeichnen sind. Hingegen hat PÜTTER (4) in Spirostomum ambiguum eine Ciliatenform entdeckt, welche bei der in der Luft herrschenden Sauerstoffspannung schon leidet, so daß wir es bei diesen augenscheinlich dem geringen Sauerstoffgehalte des Sumpfwassers angepaßten Tieren mit wirklichen Anaerobiern zu tun haben. Für die sapropelische Lebensgenossenschaft des Faulschlammes sind in der Tat nach LAUTERBORNS gründlichen Studien (5) Kohlenhydrate die Energiequelle, aber bei Ctenostomiden auch Proteine. In den Pseudovakuolen von Pelonema und Peloploca wird ein physikalisch sehr labiles Stoffwechselprodukt angenommen, das als Energiequelle dient.

§ 2.

Reduktion von anorganischen Sauerstoffverbindungen.

Auf diesem Gebiete ist die Reduktion der Sauerstoffverbindungen des Schwefels, besonders der natürlich vorkommenden Sulfate, einer der am besten bekannten Vorgänge. Sie ist eine echt anaerobische Erscheinung. Die früheren Bearbeiter der Sulfatreduktion durch Bacterien hatten, wie PLANCHAUD, QUANTIN, ÉTARD und OLIVIER (6) die Sachlage meist verkannt und angenommen, daß die Beggiatoen, Oscillarien, selbst Ulothrix, Sulfate reduzieren und unter Schwefelablagerung in ihren Zellen Schwefelwasserstoff entwickeln. Erst WINOGRADSKY legte den Sachverhalt richtig dar. Jene Mikroben, welche Schwefelwasserstoff entwickeln, sind durchaus nicht immer sulfatreduzierende Formen. Denn viele aerobe und anaerobe Bacterien bilden SH_2 auf Kosten von Eiweißstoffen. Dahin gehören die von STAGNITTA-BALISTRERI (7) und von KARPLUS (8) studierten Mikroben, und vielleicht auch das Bact. sulfureum von HOLSCHEWNIKOFF (9). Diese Eigentümlichkeiten hat besonders RUBNER (10) studiert. HEFFTER (11) hat gezeigt, wie schon durch geringe Einflüsse die Abspaltung von SH_2 aus den Sulfhydrilgruppen der Cysteinreste im Eiweiß erfolgt. Es kann also nicht gebilligt werden, wenn manche Forscher die biogene Schwefelwasserstoffbildung ganz allgemein auf Reduktionswirkungen zurückführen wollten (12).

---

1) Vgl. J. DE MEYER, Zentr Physiol., *23*, 965 (1909). — 2) E. J. LESSER, Ergebn. d. Physiol., *8*, 742 (1909); Naturwiss. Rdsch., *27*, 117 (1912); Ztsch. Biol., *51*, 287 (1908); *52*, 282 (1909); *53*, 533; *54*, 1 (1910). — 3) E. WEINLAND, Ztsch. Biol., *48*, 87 (1906). WEINLAND u. G. v. KEMNITZ. Sitz.ber. phys.med. Soc. Erlangen, *47*, 243 (1916). Zur Wärmeentwicklung anoxybiontischer Tiere: KRUMMACHER, Ztsch. Biol., *69*, 293 (1919). — 4) A. PÜTTER, Ztsch. allg. Physiol., *3*, 363 (1904). — 5) R. LAUTERBORN, Verh. nat. med. Ver. Heidelberg, *13*, 395 (1916). — 6) E. PLANCHAUD, Compt. rend., *84*, 235 (1877). QUANTIN, Ann. agron., *12*, 80 (1886). ÉTARD u. OLIVIER, Compt. rend., *95*, 846 (1882). — 7) STAGNITTA-BALISTRERI, Arch. Hyg., *16*, 10 (1893). RÖSING, Chem. Zentr. (1891), II, 946. — 8) KARPLUS, Virch. Arch., *131*, 210 (1893). — 9) HOLSCHEWNIKOFF, Chem. Zentr. (1889), I, 595. — 10) M. RUBNER, Arch. Hyg., *16*, 78 (1893). — 11) A. HEFFTER, Med. Nat. Archiv, *1*, 81 (1907). — 12) PETRI u. MAASSEN, Arbeit. kais. Gesundh.amt, *8*, 319, 490 (1893). Vgl. auch FLÜGGE, Mikroorganismen, I, 170. ORLOWSKY, Kochs Jahresber. (1895), 295.

Über die Schwefelwasserstoffbildung am Grunde tiefer Gewässer sind die Ansichten geteilt. ZELINSKI (1) vertrat die Anschauung, daß der große Reichtum an SH_2 in den Tiefenregionen des Schwarzen Meeres nicht, wie ANDRUSSOW (2) annahm, aus der Fäulnis organischer Stoffe stammt, sondern von Sulfat reduzierenden Bacterien gebildet wird.

Gründliche Studien über die Reduktion von Sulfaten durch anaerobe Bacterien, die LIPMAN (3) als „Desulfobacterien" zusammenfaßt, verdanken wir vor allem BEIJERINCK (4). Dieser Forscher bewies, daß das von ihm aus Grabenschlamm isolierte Spirillum desulfuricans, welches in Reinkultur erhalten werden kann, kräftig auf Sulfate einwirkt und als Stoffwechselprodukt SH_2 erzeugt. Weitere Untersuchungen stellte SALTET (5) über die bacterielle Sulfatreduktion in Brackwasser an, und VAN DELDEN (6) fand eine der Microspira desulfuricans verwandte, doch von derselben verschiedene Art, die Microspira aestuarii im SH_2-reichen Wasser der holländischen Wadden auf. Auch VAN DELDEN kam zu der bestimmten Ansicht, daß die Microspiren mit dem aus dem Sulfat gewonnenen Sauerstoff andere organische Stoffe ihrer Substrate oxydieren. In einer Flüssigkeit, welche außer Natriumlactat keine andere organische Nahrung enthält, findet die Umsetzung nach VAN DELDEN wahrscheinlich nach folgendem Schema statt: $2\,C_3H_5O_3Na + 3\,MgSO_4 = 3\,MgCO_3 + Na_2CO_3 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O + 3\,H_2S$. Nach RANK (7) findet auch in Mineralwässern durch Spirillum desulfuricans Schwefelwasserstoffbildung durch Sulfatreduktion statt. Aus Thiosulfat soll SH_2 durch HOLSCHEWNIKOFFS Bacterium sulfureum gebildet werden, welches möglicherweise den sulfatreduzierenden Formen zuzurechnen ist. Über Sulfatreduktion durch Actinomyces pelogenes berichtete W. SAWJALOW (8). Die Sulfatreduktion im Boden hat praktisch-landwirtschaftliches Interesse, so für morastigen Zuckerrohrboden in den Tropen (9).

Eine ganz andere Bedeutung hat die schon lange bekannte Schwefelwasserstoffbildung und Sulfatreduktion durch Hefe, die sich nicht nur im anaeroben Leben abspielt und nicht die Bedeutung eines anaeroben Energiebeschaffungsvorganges hat. SOSTEGNI und SANNINO (10) beobachteten SH_2-Bildung bei Zusatz von Schwefelblumen zu den Hefekulturen. BEIJERINCK zeigte, daß Hefe ebenso aus Thiosulfat und aus Natriumsulfit SH_2 bildet. Über Umwandlung von Thiosulfat in Schwefelwasserstoff und Sulfit durch Hefen vgl. auch NEUBERG (11). Nach den Versuchen von NASTUKOFF (12) ist die Reduktionskraft bei verschiedenen Hefen, gemessen durch die Reduktion von $MgSO_4$ mit Wismutsubnitrat als Indicator, nicht gleich. CHOWRENKO (13) fand, daß besonders Weinhefe stark aus Schwefelblumen SH_2 bildet, und zwar in Kohlensäureatmosphäre

---

OMELIANSKY, Lafars Handb. techn. Mykol., III, 214 (1904). Richtige Darstellung bei E. SALKOWSKI, Ztsch. physiol. Chem., *83*, 165 (1913).

1) N. ZELINSKI, Kochs Jahresber. (1895), p. 294. — 2) N. ANDRUSSOW, Mém. Acad. Sci. Pétersbourg (8), I, Nr. 2. — 3) J. G. LIPMAN, Bot. Gaz., *51*, 454 (1911). — 4) BEIJERINCK, Zentr. Bakt., II, *1*, 1 (1895). — 5) R. H. SALTET, Ebenda, *6*, 648 (1900) — 6) A. VAN DELDEN, Ebenda, *11*, 81, 113 (1903). Auch N. GOSLINGS, Ebenda, *13*, 385 (1904). — 7) A. RANK, Dissert. Zürich, 1907. — 8) W. SAWJALOW, Zentr. Bakt., *39*, 440 (1913). — 9) Vgl. C. A. H. VON WOLZOGEN, Arch. Suik. Ind. Nederlandsch. Indie, *23*, 501 (1915). Auch KAPPEN u. QUENSELL, Landw. Vers.stat., *86*, 1 (1915). — 10) L. SOSTEGNI u. SANNINO, Chem. Zentr. (1890), II, 112. GAY, Ebenda (1892), I, 756, bezog die Sulfatreduktion auf Bacterien. DEBRAYE u. LEGRAIN, Soc. biol., *42*, 466. — 11) C. NEUBERG u. E. WELDE, Biochem. Ztsch., *67*, 111 (1914). — 12) A. NASTUKOFF, Compt. rend., *121*, 535 (1895); Ann. Inst. Pasteur (1895), p. 766. — 13) M. A. CHOWRENKO, Ztsch. physiol. Chem., *80*, 253 (1912).

am meisten. Auch bildet die Hefe nach WILL und WANDERSCHECK (1) besonders viel SH_2, wenn ihr leicht assimilierbare N-Verbindungen, wie Asparagin, zur Verfügung stehen.

Hefe vermag sodann jodsaure Salze unter Bildung von Jodiden, ferner $KMnO_4$ zu Manganoxydulsalz [DAHLEN (2)] zu reduzieren. Sie wirkt jedoch nicht auf Nitrate, Nitrite, Indigkarmin und Lackmus. LAURENT (3) gab allerdings schwache Befähigung der Hefe zur Nitratreduktion an.

An Stelle des gebräuchlichen Nachweises des gebildeten SH_2 mittels Bleiacetat ist die sehr empfindliche Methylenblauprobe von E. FISCHER (4) empfehlenswert. Man versetzt die zu untersuchende Probe mit $\frac{1}{50}$ Vol. rauchender HCl, setzt einige Körnchen schwefelsaures p-Aminodimethylanilin zu und, sobald das letztere gelöst ist, noch 1—2 Tropfen verdünntes $FeCl_3$; bei Gegenwart von H_2S entsteht Methylenblau. Das p-Aminodimethylanilin stellt man dar aus käuflichem Helianthin oder Orange III. Der fein zerriebene Farbstoff wird mit 5 Teilen Wasser und 2—4 Teilen Schwefelammonium übergossen und 10—15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit sind 10 g Farbstoff sicher reduziert. Man extrahiert nun mit Äther, entfernt daraus das Sulfid durch Schütteln mit Bleiweiß und Wasser, versetzt die Ätherlösung vorsichtig mit ätherischer Lösung von Schwefelsäure, wobei Überschuß zu vermeiden ist. Hierauf scheidet sich das neutrale Sulfat des p-Aminodimethylanilins aus, welches man aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Über die Bestimmungsmethoden hinsichtlich des SH_2-Gehaltes der natürlichen Gewässer sind die Untersuchungen von WINKLER (5) zu vergleichen.

Sehr instruktiv ist die Erscheinung der Reduktion von selenigsauren und tellurigsauren Salzen durch Bacterien unter Abscheidung von kolloidalem Selen und Tellur, wie sie besonders KLETT (6) und SCHEURLEN (7) kennen gelehrt haben. Mäßige Mengen von Natriumtellurit und Natriumselenit werden meist anstandslos vertragen. Bei obligat anaeroben Formen wirkte aber Selenit, noch mehr Tellurit, entschieden entwicklungshemmend, niemals fördernd. Die Reduktion erfolgt intracellulär. Nach BEIJERINCK (8) ist die Darreichung des noch unschädlicheren Kaliumtellurates ebenso wirksam. Nach KLETTS Erfahrungen bewirken sehr zahlreiche Bacterien solche Reduktionen, jedoch in verschiedener Intensität. GOSIO (9) fand den Stalphylococcus pyogenes aureus besonders wirksam. Tote Bacillen zeigen die Reduktionswirkungen nicht. Auch Tuberkelbacillen reduzieren Tellurit (10). Reduktion von Natriumselenit ist ferner von Pilzen (Hefe) bekannt (11). Ammoniummolybdat wird nach NEPPI (12) von Bacterien ebenfalls weitverbreitet reduziert, jedoch viel weniger als Tellurate. Durch alle diese

1) H. WILL u. WANDERSCHECK, Zentr. Bakt., II, *16*, 303 (1906); Ztsch. ges. Brauwes., *29*, 73 (1906). FR. W. TANNER, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 663 (1918). — 2) DAHLEN, Justs Jahresber. (1875), p. 286. — 3) E. LAURENT, Ann. Inst. Pasteur, *4*, 722 (1890). — 4) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., *16*, 2234 (1883). — 5) L. W. WINKLER, Ztsch. analyt. Chem., *40*, 772 (1902). G. INCZE, Ebenda, *56*, 308 (1917). REDFIELD u. HUCKLE, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 607 (1915). — 6) A. KLETT, Ztsch. Hyg., *33*, 137 (1900). — 7) SCHEURLEN, Ebenda, p. 135. — 8) BEIJERINCK, Arch. Néerland. (2), *9*, 131 (1904). — 9) B. GOSIO, Ztsch. Hyg., *51*, 65 (1905). R. GLOGER, Zentr. Bakt., I, *40*, 584 (1906). — 10) S. BELFANTI, R. Istit. Lombard. Sci., 9. Mai 1912. Weitere Lit.: DAVIS, Zentr. Bakt., I, *75*, 180 (1914). J. KLIGLER u. V. E. LEVINE, Biochem. Bull., *4*, 196, 215 u. 217 (1915). — 11) A. HARDEN u. NORRIS, Biochem. Journ., *8*, 100 (1914). — 12) B. NEPPI, Rend. Soc. Chim. Ital. (1909), I, 113.

Reduktionen kann man bei Obligataeroben den Luftsauerstoff niemals ersetzen. Im Gegensatze hierzu wäre der von BRENNER (1) aus marinem Bodenschlamm gezüchtete Micrococcus selenicus eine sehr merkwürdige Lebensform. Er wächst nur gut bei Gegenwart von Natriumselenit, noch besser bei gleichzeitiger Gegenwart von Selenid, das aber für sich nicht ausgenutzt wird. Als Kohlenstoffquelle war Äthylalkoholdampf sehr gut. An der Luft gezüchtet, verarbeitet er auch Selenat, Thiosulfat, Farbstoffe unter Reduktion, nicht aber Tellurit. Luftsauerstoff war als alleinige Sauerstoffquelle nicht brauchbar. Es könnten hier jene Stoffe fehlen, welche die Sauerstoffübertragung auf die oxydablen Verbindungen besorgen; dafür kennt man bis jetzt keinen anderen Fall. Jedenfalls bedarf diese Frage einer erneuten Untersuchung. Ferner ist hier an die Verarbeitung von Arsenit durch gewisse Pilze (Penicillium brevicaule) zu erinnern (2). Doch haben diese Reduktionsvorgänge als Energiequelle keine wesentliche Bedeutung und werden besser an anderer Stelle behandelt. Über Reduktion von Phosphaten liegt nur eine Angabe von S. DVOŘAK vor (3), welche dem bacteriell gebildeten Phosphorwasserstoff auch eine Rolle bei der Selbstentzündung des Heues zuschreibt. Hingegen werden Jodate zu Jodid reduziert und Chlorate dürften ebenfalls reduzierbar sein. Nach POEHL (4) vermögen Bacterien Kaliumferricyanid zu Ferrocyanid zu reduzieren, was man durch die Berlinerblauprobe nachweisen kann.

Hier schließt sich auch die Reduktion von Nitraten zu Nitriten und weiter bis zu Ammoniak an, welche im bacteriellen Stoffwechsel eine sehr häufige und wichtige Erscheinung ist, auf welche wir im Zusammenhange mit dem Stickstoffumsatze näher eingegangen sind (Bd. II). TAKAHASHI (5) gibt an, daß anaerobe Bacterien Nitriten keinen Sauerstoff zu entnehmen vermögen. Nach BACH (6) hätte man zu beachten, daß bei dem Auftreten von Nitriten im Stoffwechsel wahrscheinlich eher oxydative Vorgänge in Betracht kommen als Nitratreduktion.

Einige zur Beobachtung gekommene Reduktionswirkungen durch Protoplasma und Gewebesäfte sind in ihrer Natur noch nicht aufgeklärt. Dahin gehört die von PELLET (7) festgestellte Tatsache, daß der Blättersaft von Beta bei Abwesenheit von Chlorophyll Eisensalze leicht zu reduzieren vermag. Wie PELLET selbst hervorhebt, können hierbei organische Säuren, Zucker und viele andere Substanzen beteiligt sein. Auch die zuerst von O. LOEW und BOKORNY (8) beschriebene, sehr verbreitete Fähigkeit pflanzlichen Protoplasmas, im lebenden Zustande sehr verdünnte Silbernitratlösung unter Abscheidung von kolloidalem Silber zu zersetzen, gehört hierher. Die Schlußfolgerungen von größter Tragweite, welche LOEW an diese Erscheinung geknüpft hat, vermag ich nicht zu teilen. Die Entstehung von Kupfersulfidflecken auf Weinblättern, welche mit Bordeauxbrühe besprengt worden waren, erwähnt MARCHETTI (9), ohne die näheren Ursachen dieser vieldeutigen Erscheinung näher angeben zu können.

---

1) W. BRENNER, Jahrb. wiss. Bot., *57*, 95 (1916). — 2) Hierzu H. HUSS, Ztsch. Hyg., *76*, 361 (1913). — 3) S. DVORAK, Bot. Zentr., *129*, 386 (1915). — 4) A. POEHL, Ber. chem. Ges., *19*, 1159 (1886). Für Tiergewebe: HARRIES u. MOODIE, Journ. of Physiol., *34*, (1906). HARRIS u. J. C. IRVINE, Biochem. Journ., *1*, 355 (1906). — 5) T. TAKAHASHI, Bull. Coll. Agr. Tokyo, *6*, 403 (1905). — 6) A. BACH, Biochem. Ztsch., *52*, 418 (1913). Nitratreduzier. Bacterien: M. KLAESER, Ber. bot. Ges., *32*, 58 (1914); Zentr. Bakt., II, *41*, 365 (1914). AIM. HOROVITZ, Ann. Inst. Pasteur, *30*, 307 (1916). BONCQUET, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 2088 (1917). — 7) H. PELLET, Compt. rend., *87*, 562 (1878). — 8) O. LOEW u. TH. BOKORNY, Ber. chem. Ges., *15*, 695 (1882). — 9) G. E. MARCHETTI, Chem. Zentr. (1903), I, 847.

In den chemischen Mechanismus aller dieser Reduktionen ist es angesichts der vielgestaltigen Möglichkeiten bei der Gegenwart so vieler oxydabler organischer Materialien in der Zelle und der Eventualität von Enzymwirkungen nicht leicht eine bestimmte Einsicht zu gewinnen. PETRI und MAASSEN dachten daran, daß Wasserstoff in statu nascendi eine Rolle spiele, wenn Sulfate durch Bacterien und Hefen reduziert werden. HOPPE-SEYLER(**1**) hatte die Sulfatreduktion mit der Methangärung der Cellulose in Zusammenhang gebracht. Später gab REY PAILHADE (**2**) an, daß man aus Hefe mittels Alkohol einen Stoff extrahieren könne, welcher Schwefel zu Schwefelwasserstoff reduziert. Er nannte diese Substanz „Philothion", und gab deren Existenz auch für höhere Pflanzen an. Andere Forscher haben diesen Angaben widersprochen (**3**). In der Tat ist Kritik gerechtfertigt, da HEFFTER (**4**) nachgewiesen hat, daß auch reines Eiweiß imstande ist, aus zugefügtem Schwefel die Schwefelwasserstoffbildung zu katalysieren. POZZI-ESCOT (**5**) konnte zeigen, daß Bierhefenextrakt, mit Chloroform und Schwefelblumen versetzt, bei gewöhnlicher Temperatur beträchtliche Mengen von Schwefelwasserstoff entwickelt, und daß 3 Minuten langes Kochen diese Fähigkeit vernichtet. Ein sehr aktives wässeriges Extrakt aus Hefe entwickelte auch aus Natriumbisulfit nach einiger Zeit nachweisbare Mengen von SH_2. Dies legt den Gedanken nahe, daß denn doch Fermentwirkungen im Spiele sein könnten. Doch haben HEFFTER (**6**) und auch BEIJERINCK (**7**) die Annahme von derartigen Enzymen abgelehnt. Wir werden aber sehen, daß es gegenwärtig nicht mehr am Platze ist, die Tätigkeit reduzierender Enzyme in der Zelle völlig in Abrede zu stellen.

Da in den höheren Pflanzen der Schwefel meist in Form des Sulfat-Ions zur Aufnahme gelangt und in den Proteinstoffen nur SH-Gruppen vorkommen, so muß allgemein auch hier eine Sulfatreduktion stattfinden. Über diese Prozesse, die sich natürlich auch in den nicht chlorophyllhaltigen Pflanzen abspielen müssen, ist noch nicht das mindeste bekannt.

§ 3.

Vitale Reduktion von Kohlenstoffverbindungen.

Am einfachsten lassen sich Reduktionen von organischen Stoffen durch lebende Zellen bei Farbstoffen verfolgen, deren Entfärbung z. B. in der Umgebung von Bacterienkolonien auf gefärbten Agarplatten sehr anschaulich Reduktionsprozesse in anaeroben Kulturen vorzuführen vermag. Die einschlägigen Beobachtungen reichen bis auf HELMHOLTZs Doktordissertation zurück (**8**), in welcher die Entfärbung von Lackmus durch Fäulnismikroben erwähnt wird. Mit dem Aufblühen der Bacteriologie in den 80er

---

1) HOPPE-SEYLER, Ztsch. physiol. Chem., *10*, 432 (1886). — **2**) J. DE REY PAILHADE, Compt. rend., *106*, 1683; *107*, 43 (1888); *118*, 1201 (1894); *121*, 1162 (1896); Soc. biol. (10), *5*, 372 (1898); Bull. Soc. Chim. (3), *3*, 171 (1890); *17*, 756 (1896); *23*, 666 (1900); *31*, 987 (1904); *33*, 850 (1905); *35*, 1030 (1906); (4), *1*, 165 (1907) u. 1051; *3*, 159 (1908); Bull. gén. Thérap., *164*, 699 (1912). LAFAR, Handb. techn. Mykol., *4*, 447. — **3**) OVERBECK, Kochs Jahresber., 1891, p. 142. COSETTINI, Chem. Zentr. (1901), I, 789. ABELOUS u. RIBAUT, Compt. rend., *137*, 95 u. 268 (1903); Bull. Soc. Chim., *5*, 698 (1904). — **4**) A. HEFFTER, Hofmeist. Beitr., *5*, 213 (1904). Über die SH-Abspaltung aus den S-hältigen Cysteingruppen im Eiweiß selbst vgl. M. HAUSMANN, Naturwiss., 1915, p. 323. — **5**) POZZI-ESCOT, Compt. rend., *137*, 495 (1903). — **6**) A. HEFFTER, Arch. exp. Pathol., Schmiedeberg-Bd., p. 253 (1908). — **7**) BEIJERINCK, Arch. Néerland. (2), *9*, 131 (1904). — **8**) HELMHOLTZ, Müll. Arch. Physiol. (1843), p. 453; Journ. prakt. Chem., *31*, 429 (1844).

Jahren des vorigen Jahrhunderts kamen zahlreiche Angaben über Entfärbung von Farbstoffen durch Bacterien, besonders hinsichtlich Methylenblau und Indigotin, z. B. jene von CAHEN, SPINA, ABUNDO, BAGINSKY, RAULIN, SOMMARUGA (**1**) hinzu. SMITH, FR. MÜLLER und WOLFF (**2**) fanden, daß nicht nur anaerobe Formen dieses Verhalten zeigen, sondern auch aerobe, doch zeichnen sich, wie verschiedene Autoren übereinstimmend fanden, die Anaeroben durch ein besonders starkes Reduktionsvermögen aus. Nach SCHULTZE sowie nach KRAMER (**3**) kann man umgekehrt das Entstehen eines Farbstoffes durch Reduktion als biologisches Reagens benutzen, indem man dem Agar ein Gemenge von α-Naphthol und p-Nitrosodimethylanilin zufügt, das bei Reduktion eine Grünfärbung um die Kolonien herum erzeugt. Bei dem besonders leicht zu entfärbenden Methylenblau handelt es sich um keine sauerstoffhaltige Verbindung, sondern um einen sauerstofffreien Thiazinfarbstoff der Konstitution

$$N\left\langle\begin{matrix} C_6H_3\cdot N(CH_3)_2 \\ \\ C_6H_3\cdot N(CH_3)_2\cdot Cl \end{matrix}\right\rangle S$$

, welcher beim Entstehen der Leukoverbindung an das Chlor 1 Atom H anlagert. Methylenblau eignet sich auch gut zur quantitativen Verfolgung der Entfärbungskraft von Bacterien oder Geweben, indem man sie mit der Entfärbung durch Titantrichlorid vergleichen kann (**4**). Rohe Milch gibt, wenn nicht aseptisch entnommen, die Methylenblauprobe sehr prägnant (**5**). Relativ schwer wird Lackmus reduziert. Nach SMITH ist hier Zugabe einer Zuckerart als Sauerstoffverbindung nötig. Nach WOLFF sind die einzelnen von ihm untersuchten Bacterien nach ihrer Reduktionskraft absteigend geordnet: die Anaeroben, dann Bact. coli und typhi, Bacillus anthracis, Vibrio cholerae asiaticae. CARAPELLE (**6**) berichtet über ähnliche spezifische Differenzen und macht darauf aufmerksam, daß zum Teil schon die verschiedenen Stoffwechselprodukte Differenzen im Verhalten gegen die einzelnen Farbstoffe erzeugen müssen. Wie SMITH angab und CATHCART und HAHN (**7**) bestätigten, ist die Reduktionswirkung bei den Bacterien an die Zellen gebunden, und es werden nicht, wie FR. MÜLLER behauptet, hatte, reduzierende Stoffe aus den Zellen abgeschieden. M. SCHMIDT (**8**) gibt an, daß die Kernkörperchen pflanzlicher Zellkerne sicher reduzierende Wirkung auf Farbstoffe zeigen. Im übrigen ist es noch fraglich, ob es gewisse Zellorgane gibt, die sich durch besonders starke Reduktionskraft auszeichnen.

SMITH beobachtete bereits, daß die Reduktionswirkung auf Farbstoffe den Tod der Bacterien eine gewisse Zeit hindurch überdauert. Untersuchungen von CATHCART und HAHN haben bestätigt, daß die Reduktion

---

1) F. CAHEN, Ztsch. Hyg., *2*, 386 (1887). SPINA, Zentr. Bakt., *2*, 71 (1887) G. d'ABUNDO, Justs Jahresber. (1887), I, 113. A. BAGINSKI, Arch. Physiol. (1887), 583; Chem. Zentr. (1888), I, 412. RAULIN, Compt. rend., *107*, 445 (1888). SOMMARUGA, Ztsch. Hyg., *12*, 273 (1892). HOROWITZ, Ann. Inst. Pasteur, *30*, 307 (1916). BESSON, RANQUE u. SENEZ, Compt. rend. Soc. Biol., *81*, 928 (1918). ARANOWITZ, Journ. of Imm., *2*, 440 (1917). — **2**) TH. SMITH, Zentr. Bakt., I, *19*, 181 (1896). FR. MÜLLER, Ebenda, *26*, 51 (1899); Ebenda, p. 801. A. WOLFF, Ebenda, *27*, 849 (1900). — **3**) W. H. SCHULTZE, Ebenda, *56*, 544 (1910). G. KRAMER, Ebenda, *62*, 394 (1912). — **4**) H. WICHERN, Ztsch. physiol. Chem., *57*, 365 (1908); Arch. Hyg., *72*, 1 (1910). S. LVOFF, Biochem. Ztsch., *66*, 440 (1914). Alkohol. Lösung v. Phenylhydrazin entfärbt sofort: LANDAUER u. WEIL, Ber. chem. Ges., *43*, 198 (1910). — **5**) Vgl. E. BR. FRED, Zentr. Bakt., II, *35*, 391 (1912). E. SELIGMANN, Ztsch. Hyg., *52*, 161 (1906). BARTHEL, Milchztg., *39*, 25 (1910). BRAND, Münch. med. Woch.sch., *54*, 821 (1907). — **6**) E. CARAPELLE, Zentr. Bakt., I, *47*, 546 (1908). — **7**) E. CATHCART u. HAHN, Arch. Hyg., *44*, 295 (1902); Zentr. Bakt., II, *9*, 250 (1902). — **8**) M. SCHMIDT, Verh. Nat.wiss. Verein Hamburg, *19*, 109 (1912). Über Farbstoffveränderungen durch Mikroben noch SISLEY, PORCHER u. PANISSET, Compt. rend., *152*, 1794 (1911). OBERSTADT, Ztsch. Hyg., *75*, 1 (1913).

sowie die Entfärbung von Methylenblau von den sonstigen Lebenserscheinungen trennbar ist. Sie überdauert nur wenig geschwächt den Zusatz von Chloroform oder Toluol, und man kann auch nach dem Verfahren von ALBERT, BUCHNER und RAPP Acetondauerpräparate aus den Bacterien gewinnen, welche das Reduktionsvermögen, wenn auch vermindert, noch immer zeigen. Dies waren im Vereine mit den oben erwähnten Erfahrungen über die Schwefelwasserstoffbildung die ersten Anhaltspunkte dafür, daß bei der vitalen Reduktion Enzyme eine Rolle spielen.

Für die Hefe sind außer der lange bekannten Methylenblauentfärbung eine größere Anzahl von Reduktionsvorgängen durch NEUBERG (**1**) bekannt geworden. Von Aldehyden wurden reduziert Isobutylaldehyd zu Isobutylalkohol, Önanthol zu n-Heptylalkohol (**2**), Valeraldehyd zu Amylalkohol, Salicylaldehyd zu Saligenin (**3**), Benzaldehyd, Phenylacetaldehyd, n-Capronaldehyd zu n-Hexylalkohol, Zimtaldehyd, Glykolaldehyd zu Äthylenglykol, Acetaldol zu Butylenglykol, Citral zu Geraniol. Ketone werden schwieriger und unvollständiger reduziert als die isomeren Aldehyde und liefern optisch-aktive sekundäre Alkohole (**4**). Diacetyl wird von Hefe sehr leicht zu linksdrehendem Butylenglykol reduziert (**5**). Äthylmercaptan wird durch Reduktion aus Thioaldehyd und Äthyldisulfid gebildet (**6**). Von aliphatischen Nitroverbindungen werden Nitromethan und Nitroäthan durch lebende, aber nicht durch abgetötete Hefe zu den entsprechenden Aminen reduziert (**7**). Aldehyde sind durch Hefemacerationssaft reduzierbar.

Erhitzen auf 60° hebt bei den meisten Bacterien das Reduktionsvermögen auf. Am Safte aus Kartoffelknollen machten ABÉLOUS und ALOY (**8**) dieselbe Beobachtung, daß Kochen die reduzierenden Wirkungen zerstört. Trotzdem hat eine Reihe von Forschern sich gegen die Annahme reduzierender Enzyme geäußert, und STRASSNER (**9**) z. B. nahm an, daß der labile H der Sulfhydrilgruppen des tierischen Organeiweiß die Ursache der Entfärbung von Methylenblau durch lebende Gewebe sei. Hingegen hielt HARRIS (**10**) an der Ansicht fest, daß Proteine an der Farbstoffreduktion unbeteiligt seien, und daß die Ursache derselben in Enzymen zu suchen sei. DANILA (**11**) suchte der voraussichtlich heterogenen Natur der Ursachen der in Bacterienkulturen stattfindenden Reduktionen dadurch Rechnung zu tragen, daß er mehr thermostabile und mehr thermolabile Fermente annahm. Ursächlich unklar sind die von SCHREINER und SULLIVAN (**12**) an-

---

1) C. NEUBERG, Biochem. Ztsch., *59*, 188 (1914); *62*, 477 u. 492 (1914); *67*, 24 (1914). RONA, Ebenda, p. 137. NEUBERG, Ebenda, *71*, 114 (1915). — **2**) K. OHTA, Ebenda, *59*, 183 (1914). — **3**) P. MAYER, Ebenda, *62*, 459 (1914). — **4**) NEUBERG, Ebenda, *91*, 257 (1918); Ber. chem. Ges., *52*, 2237 (1919). — **5**) NEUBERG u. NORD, Ebenda, 2248. — **6**) NEUBERG, Ebenda, *47*, 2264 (1914); Biochem. Ztsch., *67*, 46 (1914); *71*, 118 (1915). — **7**) NEUBERG, Ebenda; *62*, 470 (1914). NORD, Biochem. Ztsch., *103*, 315 (1920), fand für o-Nitrobenzaldehyd nur Bildung von Nitrobenzylalkohol. — **8**) E. ABÉLOUS u. E. GÉRARD, Compt. rend., *129*, 164 (1899). ABÉLOUS u. J. ALOY, Soc. biol., *55*, 1080 (1903); Compt. rend., *136*, 1573 (1903); *137*, 885 (1903). VALDIGUIÉ u. LARROCHE, Soc. biol., *53*, 421. ABÉLOUS u. ALOY, Compt. rend., *138*, 382; ABELOUS, Ebenda, p. 1619 (1904); Soc. biol., *56*, 997 (1904). Vgl. auch RICKETTS, Biochem. Zentr., *3*, Ref. 1571 (1905). HERTER, Ebenda, Ref. 1579. — **9**) W. STRASSNER, Biochem. Ztsch., *29*, 295 (1910). Auch TH. JOHANNSEN, Baumgartens Arbeit. Pathol. Anat., *5*, 326 (1905). ISCOVESCO, Soc. biol., *59*, 252 (1905). — **10**) D. FR. HARRIS u. CREIGHTON, Proc. Roy. Soc., *85*, B, 486 (1912). Über vitale Methylenblauentfärbung auch E. P. UNDERHILL u. CLOSSON, Amer. Journ. Physiol., *13*, 358 (1905). REY-PAILHADE machte sein „Philothion" für die Methylenblauentfärbung durch lebende Gewebe verantwortlich: Biochem. Zentr., 1903, Ref. 1738. — **11**) P. DANILA, Soc. Biol., *67*, 302 (1909). — **12**) O. SCHREINER u. M. X. SULLIVAN, Bot. Gaz., *51*, 121 (1911). Vgl. auch ALVISI u. ORABONA, Gazz. Chim. Ital., *42*, I, 565 (1912). SULLIVAN, Biochem. Bull., *3*, 449 (1914). W. v. KÜHR, Intern. agr.techn. Rdsch., *6*, 1126 (1915).

gegebenen reduzierenden Wirkungen durch Phanerogamenwurzeln. Hier findet Reduktion von Tellurit, Selenit, Jodstärke, Schwefel, Nitrat, Molybdat statt, ohne daß man sagen könnte, ob die Ursache in thermolabilen Stoffen der Wurzelepidermiszellen liegt oder ob anderweitige Stoffe, wie die hier produzierte Ameisensäure, eine Rolle spielen. Auch sind gerade hier Mikroben als Mitwirkende in Betracht zu ziehen.

Es sind genügend Gründe dafür gegeben, die Anschauung festzuhalten, daß es tatsächlich enzymatische Reduktionen gibt. Am besten wird man diese Enzyme nach dem Vorgange von GRÜSS (1) mit dem von POZZI-ESCOT für das schwefelreduzierende Enzym gewählten Namen der Hydrogenasen, entsprechend dem Ausdrucke Oxydasen, zusammenfassen, da sie ja alle das gemeinsame Merkmal haben, die Anlagerung von Wasserstoff zu katalysieren und nicht immer Sauerstoff entziehen müssen. BACH nannte diese Enzyme Reducasen, ABELOUS und ALOY sprechen von Oxyhydrasen.

A. BACH (2) hat mit Recht auf die hohe theoretische Bedeutung einer zuerst von SCHARDINGER (3) an der rohen Milch beobachteten Reaktion aufmerksam gemacht. Wenn man rohe Kuhmilch mit Methylenblau oder indigschwefelsaurem Natron versetzt, so wird auch bei Erwärmen bis 70° keine sofortige Veränderung hervorgerufen. Setzt man jedoch Acetaldehyd oder Formaldehyd zu, so tritt augenblicklich Entfärbung ein. Gekochte Milch zeigt die Reaktion nicht. Seit der Arbeit von TROMMSDORFF (4) weiß man, daß die fragliche Ursache dieses Verhaltens mit einem direkt reduzierenden Enzym nicht identisch ist, und man bezeichnete das die reduzierende Aldehydwirkung beschleunigende Enzym als „SCHARDINGER-Enzym" der Milch. BREDIG und SOMMER (5) konnten zeigen, daß man bei dieser Reaktion das Milchenzym durch ein Metallkolloid der Platingruppe ersetzen kann, indem die Reaktion auch gelingt, wenn man Palladiumsol, Methylenblau, Aldehyd und Wasser zusammenbringt. Aus dem Aldehyd entsteht dabei, wie zu erwarten, die entsprechende Säure. WIELAND (6) konnte dies unter Benutzung von Salicylaldehyd mit aller Sicherheit zeigen. Es ist nun leicht ersichtlich, daß die SCHARDINGER-Reaktion einen Parallelfall zur Oxydasenwirkung darstellt. Denken wir uns den Aldehyd durch Sauerstoff ersetzt, so wandelt sich das Schema ohne weiteres in die von WIELAND beobachtete Wirkung des Methylenblaus in Gegenwart von Palladium auf oxydable Substanzen um, denen das Methylenblau unter Entfärbung Wasserstoff entzieht. Bemerkenswert ist WIELANDs Beobachtung, daß es nicht gelingt, Methylenblau durch das Milchenzym und Aldehyd in Wasserstoffatmosphäre zu entfärben, d. h. den Wasserstoff zu aktivieren. Auch dies zeigt deutlich die nahen Beziehungen zwischen den oxydasischen Wirkungen und jenen der Reduktionsenzyme. Oxydations- und Reduktionswirkungen müssen in jedem Falle gemeinsam auftreten. Derselbe Gesichtspunkt tritt auch bei der Betrachtung der katalytischen Wirkungen der Platinmetalle zutage, welche vielfach zu Hydrierungen und Reduktionen anwendbar waren (7). Auch an die Wasserstoffaktivierung

---

1) J. GRÜSS, Ber. bot. Ges., *26a* 627 (1908). — 2) A. BACH, Arch. Sci. Nat. Genève (4), *32*, 27 (1911); Biochem. Ztsch., *31*, 443 (1911). — 3) SCHARDINGER, Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mitt., *5*, 22 (1902). Ziegenmilch gibt nach WEDEMANN, Biochem. Ztsch., *60*, 330 (1914) die Rk nicht. HARVEY, Journ. Gen. Physiol., *1*, 415 (1919). — 4) R. TROMMSDORFF, Zentr. Bakt., I, *49*, 291 (1909). — 5) BREDIG u. SOMMER, Ztsch. physik. Chem., *70*, 34 (1909). — 6) H. WIELAND, Ber. chem. Ges., *46*, 3339 (1913). — 7) z. B. A. SKITA, Bot. Zentr., *120*, 142 (1911); Ber. chem. Ges., *43*, 3393 (1910); Verhandl. Nat. Ges. (1911), II, *1*, 224. WILLSTÄTTER

durch Bacterien, Hydrogenomonas NIKLEWSKI (1), sei nochmals erinnert. Der theoretischen Deutung der Reduktionskatalysen ist BACH (2) an der Hand seiner Untersuchung über die Phosphatbildung aus Hypophosphit unter Palladiumkatalyse näher getreten. Wenn man bei dieser Reaktion Methylenblau zufügt, so wird dieses entfärbt. Offenbar sind die drei Fälle: die Hypophosphitoxydation, die SCHARDINGER-Reaktion und die BREDIGsche Reaktion einander parallel. In allen drei Fällen findet die gekoppelte Oxydations-Reduktionsreaktion statt, indem Hypophosphit resp. Aldehyd oxydiert wird, und Methylenblau Wasserstoff anlagert. BACH und WIELAND haben mit Recht darauf hingewiesen, daß auch die CANNIZZAROsche Umlagerung der Aldehyde, wobei aus 2 Äquivalenten Aldehyd je ein Äquivalent des entsprechenden Alkohols und der entsprechenden Säure entsteht, als einen Spezialfall derartiger gekoppelter Reaktionen auffassen kann, in denen gleichzeitig Reduktion und Oxydation stattfindet. Die von PARNAS aufgefundene Aldehydmutase ist somit ebensogut eine Oxydase wie ein Reduktionsenzym. Da nun gerade Aldehyde die Reduktion durch das SCHARDINGER-Enzym vermitteln, so sprach BACH den Gedanken aus, daß beide Enzyme miteinander identisch sein dürften. In der Tat ließ sich aus tierischem Organbrei in mehreren Fällen durch Behandlung mit Salzlösung, die 2% NaF und 1% $NaHCO_3$ enthielt, ein Enzympräparat darstellen, welches sich geradeso verhielt wie das Milchenzym. Gleichzeitig ergab sich, daß auch eine starke Reduktion von Nitraten zu Nitrit erreicht werden kann.

Nun ist es aber schon lange bekannt, daß Organbrei auch ohne Zutat von Aldehyd Methylenblau bei höherer Temperatur energisch entfärbt und daß diese Eigenschaft durch Kochen vernichtet wird. BACH suchte diese Erfahrung mit den eben erwähnten Tatsachen bezüglich der SCHARDINGER-Reaktion in der Weise zu kombinieren, daß er annahm, daß das Reduktionsenzym der Organe, so wie es nach CHODAT und BACH von den Oxydationsenzymen supponiert wird, komplexe Natur besitze und aus einem dem SCHARDINGER-Enzym entsprechenden Teil bestehe, der für sich allein Methylenblau nicht verändert und einem Coenzym, welches in der SCHARDINGER-Reaktion durch Aldehyd vertreten wird. Diese Komplexe würden der Peroxydase und Oxygenase in den Oxydationsenzymen korrespondieren; so wie die Oxygenase durch H_2O_2 ersetzt werden kann, kann auch das Coenzym der Reduktionsenzyme durch Aldehyd ersetzt werden.

Den der Peroxydase entsprechenden Fermentanteil der Reducasen nannte BACH (3) Perhydridase. Ausgehend von der Annahme des vierwertigen Sauerstoffes meint er, daß das Wasser eine ungesättigte Verbindung H_2O darstellt, die sich mit den Ionen des Wassers zu $H_2O:H$, dem Analogon der Metallsuboxyde oder Oxyperhydrid, und andererseits zu Hydroperoxyd $H_2O:O$ unter Passierung des Stadiums von Hydroperoxydhydrat $H_2O:(OH)_2$ verbinden können. Sowohl Oxyperhydrid als Hydroperoxyd

---

u. MAYER, Ber. chem. Ges., *41*, 1475 (1908). C. PAAL u. GEERUM, Ebenda, *41*, 2273 (1908); *42*, 1553, 3930 (1909); *45*, 2221 (1912). H_2-Übertragung durch Platin: C. PAAL u. WINDISCH, Ber. chem. Ges., *46*, 4010 (1913). VAVON, Ann. Chim. Phys. (9), *1*, 144 (1914). H_2O_2 als Reduktionsmittel: M. KLEINSTÜCK, Ber. chem. Ges., *51*, 108 (1918). Nickel: SABATIER, Naturwiss. Rdsch. (1905), 609.

1) BR. NIKLEWSKI, Zentr. Bakt., II, *40*, 430 (1914). — 2) A. BACH, Ber. chem. Ges., *42*, 4463 (1909); Oppenheimers Handb. d. Biochem., Erg.bd. (1913), p. 163. ZELINSKY u. GLINKA, Ber. chem. Ges., *44*, 2305 (1911). — 3) Vgl. bes. BACH, Biochem. Ztsch., *33*, 282; *38*, 154 (1911); *52*, 412; *58*, 205 (1913); Chem.-Ztg. *37*, 939 (1913); Arch. Sci. Phys. et Nat. Genève (4), *43*, 307 (1917); Compt. rend., *164*, 248 (1917).

müßten bei den gekoppelten Reduktions-Oxydationsreaktionen als Zwischenprodukte erscheinen. Ein Unterschied zwischen enzymatischem Oxydations- und Reduktionsvorgang würde nach BACH nur in dem nebensächlichen Umstande gelegen sein, daß das Coenzym der Peroxydase thermolabil ist und durch die enzymatischen Oxygenasen dargestellt wird, während die Coenzyme der Perhydridasen thermostabil sind, und so weit bekannt, nie enzymatischer Natur sind. BACH (1) glaubt, daß es sich in den Reduktions-Coenzymen der tierischen Perhydridasen allgemein um Aldehyde handelt, da man aus Aminosäurengemischen der Eiweißhydrolyse bei der Destillation Aldehyde isolieren kann, die wahrscheinlich aus den Aminosäuren (durch Oxydation durch gleichzeitig gebildetes Alloxan) nach STRECKER unter Abspaltung von CO_2 und NH_3 entstehen; z. B. Acetaldehyd aus Alanin nach dem Schema: $CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$ gibt mit 2(OH) $CO_2 + NH_3 + CH_3 \cdot CH(OH)_2$ oder das Hydrat von Acetaldehyd. Die pflanzliche Perhydridase aus Kartoffelbrei fand BACH mit tierischem Coferment nicht wirksam, hingegen war Acetal und Amygdalin zu verwenden. Auf Nitrate war dieses Reduktionsferment wirksam, jedoch nicht auf Methylenblau. Acetal ist bei tierischer und pflanzlicher Perhydridase wirksam, Amygdalin aber bei tierischem Enzym nicht. Dies erklärt sich daraus, daß in Pflanzen Emulsin vorhanden ist, welches den tierischen Organen fehlt, so daß die wirksamen Spaltungsprodukte nur in den Pflanzensäften entstehen können. Nach ABELOUS und ALOY (2) sind nicht nur Aldehyde als Coferment wirksam, sondern auch Benzyl- und Dibenzylamin, Chinolin, terpenartige Stoffe und Manganosalze. Eine Spezifität bestimmter Aldehyde hat sich nach BACH für die enzymatische Nitratreduktion nicht ergeben. Als wirksames Coferment wurde von dem letztgenannten Forscher auch ein vollständig abgebautes Eiweißpräparat (Erepton) erkannt, welches infolge seines Gehaltes an Aldehyden wirken soll. An die Hypothese der Aldehydcofermentwirkung hat auch WOKER (3) theoretische Anknüpfungspunkte gesucht.

HARDEN und NORRIS (4) haben gezeigt, daß Lebedeff-Hefe sowie Kaninchenmuskel durch Waschen, resp. Kochen auf Methylenblau unwirksam wird. Acetaldehyd restituiert die Hefe, nicht aber das Muskelenzym. Nähere Angaben über tierische Reducasen, Einfluß von Giften, Temperatur, Licht, Radium wollen gleichfalls in HARRIS' Arbeiten (5) eingesehen werden. THUNBERG beobachtete bei Muskel Coenzymwirkung von Bernsteinsäure bei der Methylenblauentfärbung.

Man steht nach allem noch vollkommen im Anfange der Forschung bezüglich der Reduktionsenzyme, und es ist nicht möglich die zahlreichen Fragen bezüglich Spezifität, Wirkungssphäre und Verbreitung der vitalen Reduktionskatalysen derzeit eingehend darzulegen. Besonders ungeklärt ist die Stellung der Nitratreduktion gegenüber den Reduktionen organischer Verbindungen. Erwähnt sei, daß LAGERMARK (6) von tierischen Organen einen Reduktionsvorgang in der Umwandlung von Acetessigsäure zu

---

1) A. BACH, Biochem. Ztsch., *52* 412 (1913). — 2) J.-E. ABELOUS u. ALOY, Compt. rend., *165*, 270; Compt. rend. Soc. Biol., *81*, 783 (1918). — 3) G. WOKER u. H. MAGGI, Ber. chem. Ges., *50*, 1189 u. 1321 (1917). — 4) A. HARDEN u. NORRIS, Biochem. Journ., *8*, 100 (1914); *9*, 330 (1915). Vgl. auch E. MOUFANG u. A. MAYER, Allg. Ztsch. Bierbrau. u. Malzfabrikat., *45*, 19, (1917). Für Bact. coli: HARDEN u. ZILVA, Biochem. Journ., *9*, 379 (1915). — 5) D. F. HARRIS, Journ. of Biol. Chem., *20*, 179; *21*, 303; *22*, 535 (1915); Biochem. Journ., *8*, 585 (1914). Ferner T. THUNBERG, Skand. Arch. Physiol., *35*, 163 (1917). Kuhmilch: O. ALLEMANN, Milchwirtsch. Zentr., *47*, 282 (1918). — 6) L. v. LAGERMARK, Biochem. Ztsch., *55* 458 (1913).

β-Oxybuttersäure aufgefunden hat, den er auf eine spezielle Ketoreducase zurückführt, der aber sehr wohl mit dem bereits oben erwähnten umgekehrten Prozeß der Erzeugung von Ketosäuren auf oxydasischem Wege zusammenhängen kann. Den Einfluß von Plasmagiften auf die Reduktionswirkungen in Geweben hat HARRIS (1) behandelt und erfahren, daß Säuren die tierischen Reducasen sehr ungünstig beeinflussen. Von pflanzlichen Reduktionsenzymen ist noch dasjenige in Ricinuskeimlingen von DELEANO (2) berücksichtigt worden, welcher es mit dem Fettumsatze in Zusammenhang bringen wollte.

§ 4.

Die Buttersäuregärung.

Wenn auch die Bedeutung des Zuckers bei den anaeroben Stoffwechselvorgängen eine besonders große ist, so können doch eine ganze Anzahl von Kohlenstoffverbindungen den Anaeroben Ersatz für den Luftsauerstoff darbieten. Schon PASTEUR (3) zeigte, daß auch weinsaure und milchsaure Salze in einer Reihe von Fällen zur Unterhaltung des anaeroben Stoffwechsels dienen können. Über die Vergärung von Calciumlactat durch Buttersäuregärungserreger berichtete später KLECKI (4). Aber nicht nur solche sauerstoffreiche Fettsäuren und Polyalkohole sind zur Versorgung der Anaeroben mit Sauerstoff geeignet. Schon HOPPE-SEYLER (5) hat die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, daß selbst Calciumformiat in anaeroben Gärungsprozessen unter Bildung von freiem Wasserstoff gespalten wird. OMELIANSKY (6) hat in neuerer Zeit in einer Arbeit über das von ihm aus Pferdemist rein kultivierte Bact. formicicum den von HOPPE-SEYLER entdeckten Begriff der anaeroben Ameisensäuregärung näher begründet. Das Bact. formicicum ist fakultativ anaerob und vergärt unter streng anaeroben Bedingungen ameisensauren Kalk unter Darreichung von Pepton als Stickstoffquelle unter Entwicklung von 1 Volumen CO_2 und 2 Volumina Wasserstoff. OMELIANSKY suchte den Prozeß durch die folgende Gleichung darzustellen: $Ca \cdot (COOH)_2 + H_2O = CaCO_3 + CO_2 + 2\,H_2$. Da die Kohlensäure die zur Ameisensäure gehörige Oxysäure ist, so bedeutet der Vorgang eine Oxydation der Ameisensäure unter Zerlegung von 1 Molekül Wasser. Dieser merkwürdige Prozeß ist eine der einfachsten anaeroben Oxydationen, welche man erwarten kann. Bei der anaeroben Verarbeitung von Mannit, Dulcit, Glucose, Galactose, Lactose, Arabinose und Maltose bildete das Bact. formicicum ebenfalls reichlich CO_2 und H_2, außerdem Milchsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Äthylalkohol. In einem Versuche mit Mannit wurden als Gärungsprodukte erhalten: 1,2% Wasserstoff, 30,4% CO_2, 18,5% Alkohol, 0,7% Ameisensäure, 3,8% Essigsäure und 45,4% l-Milchsäure. Nicht in Gärung versetzt wurden Rohrzucker, Stärke, Dextrin, Inulin, Gummi, Äthylenglykol, Glycerin und Erythrit.

Die anaerobe Verarbeitung von Glycerin durch Bacterien studierte ebenfalls HOPPE-SEYLER (7). Er beobachtete hierbei als Stoffwechselprodukte CO_2, Wasserstoff, Äthylalkohol, Hexylalkohol und Capronsäure. Die von FITZ (8) untersuchten Buttersäuremikroben verarbeiteten unter

1) F. D. HARRIS, Biochem. Journ., *6*, 200 (1912). — 2) N. T. DELEANO, Zentr. Bakt., II, *24*, 130 (1909). — 3) PASTEUR, Étude sur la bière (1876), p. 274. — 4) V. v. KLECKI, Zentr. Bakt., II, *2*, 168 (1896). — 5) HOPPE-SEYLER, Ztsch. physiol. Chem., *11*, 561 (1887). — 6) W. OMELIANSKY, Zentr. Bakt., II, *11*, 177 (1903). 7) HOPPE-SEYLER, Ztsch. physiol. Chem., *3*, 351 (1879). — 8) A. FITZ, Ber. chem. Ges., *17*, 1188 (1884).

Bildung von Buttersäure Glycerin und Glycerinsäure, doch weniger gut als Glucose, Saccharose, Lactose, Mannit, sowie Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure. Quercit, Dulcit und Erythrit waren unverwendbar. Über einen aeroben Buttersäurebildner, den aus Kuhmist gezüchteten Bacillus boocopricus und dessen Verarbeitung von Glycerin berichtete EMMERLING (1). Hierbei werden gebildet: Methylalkohol, Essigsäure, Buttersäure, Spuren von Ameisensäure und Bernsteinsäure; das meiste Glycerin blieb jedoch unverändert.

Daß Buttersäuremikroben auch Eiweißstoffe anaerob verarbeiten, geht aus den Beobachtungen von KLECKI, LIBORIUS und BEIJERINCK (2) hervor. Auch darf hier daran erinnert werden, daß Oxyhämoglobin von Hefe in anaerober Kultur, wie schon SCHÜTZENBERGER (3) angab, reduziert wird, und daß dieselbe Reduktion nach LIEBERMANN (4) von allen untersuchten Bacterien und höheren Pilzen ausgeführt wird.

Reduktionen aromatischer Verbindungen durch Bacterien und Pilze sind gleichfalls bekannt. Reduktion von Hydrochinon durch Bacterien führt GIUSTI (5) an. Schimmelpilze sind, wie OLIVIERO fand und HERZOG bestätigen konnte (6), imstande Zimtsäure zu reduzieren, unter Bildung von Styrol oder Cinnamen: $C_6H_5 \cdot CH : CH_2$.

Erwähnenswert in vergleichend biochemischer Hinsicht ist die anaerobe Verarbeitung von Fett in dem aus Fliegenmaden (Calliphora) hergestellten Gewebebrei, welche WEINLAND (7) sicherstellte. Es treten hier als Produkte auf: CO_2, H_2 und Paraffinkohlenwasserstoffe.

Wie überall, so wird auch der Fortgang der anaeroben Spaltungsprozesse von der Ansammlung der entstandenen Stoffwechselprodukte merklich beeinflußt. Insbesondere tritt dies bezüglich der durch Anhäufung der gebildeten Säuren entstehenden Steigerung der Acidität des Substrates hervor. Daher ist man genötigt, durch Zusatz von feingepulverter Kreide das Wachstum der Kulturen vor Hemmungen zu schützen. Auch die gasförmigen Produkte schädigen. Am meisten scheint die Kohlensäureansammlung, am wenigsten der Wasserstoff zu hemmen (P. FRANKLAND) (8). Übrigens muß, wie aus den Mitteilungen von PAMMEL (9) hervorgeht, der anaerobe Stoffwechsel durchaus nicht immer mit der Bildung gasförmiger Produkte einhergehen.

Unter den anaeroben Umsetzungen des Zuckers, die, wie NENCKI (10) zuerst in der richtigen Erkenntnis des Sachverhaltes betonte, auf Entnahme von Sauerstoff aus dem Zucker hinausgehen, ist die Buttersäuregärung, bei welcher Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff als Hauptprodukte entstehen, die verbreitetste und wichtigste Bacteriengärung. Etwa gleichzeitig (1843) beschäftigten sich zuerst mit diesen Gärungserscheinungen ERDMANN und MARCHAND (11), sowie PELOUZE und GÉLIS (12), welche die Gärung an Zucker durch Infektion mit etwas Käsestoff sowie bei der Zersetzung von Bohnen unter Wasser konstatierten. Die mikrobische Natur

---

1) O. EMMERLING, Ber. chem. Ges., *29*, 2726 (1896). — 2) BEIJERINCK, Botan. Ztg. (1891), p. 745. — 3) SCHÜTZENBERGER, Ber. chem. Ges., *7*, 486 (1874). — 4) L. v. LIEBERMANN, Zentr. Bakt., I, *51*, 440 (1909). LABBÉ, Soc. Biol., *55*, 201 (1903). — 5) GIUSTI, Biochem. Zentr., *3*, Ref. 1516 (1905). — 6) OLIVIERO, Journ. Pharm. et Chim., *24*, 62 (1906). R. O. HERZOG u. O. RIPKE, Ztsch. physiol. Chem., *57*, 43 (1908). — 7) E. WEINLAND, Ztsch. Biol. *48*, 87 (1906). — 8) P. F. FRANKLAND, Proc. Roy. Soc., *45*, 292. — 9) L. u. E. PAMMEL, Zentr. Bakt., II, *2*, 633 (1896). — 10) M. NENCKI, Arch. exp. Pathol., *21*, 299 (1887). — 11) O. L. ERDMANN u. R. F. MARCHAND, Journ. prakt. Chem., *29*, 465 (1843). — 12) PELOUZE u. GÉLIS, Compt. rend., *16*, 1262 (1843); Ann. Chim. et Phys., (3), *10*, 434 (1844).

dieses Prozesses wurde 1857 durch PASTEUR (1) bewiesen, dessen Untersuchungen die ersten waren welche sich mit dem Leben ohne Sauerstoff befaßten. Nach den späteren Arbeiten von F. COHN und PASCHUTIN (2) ist namentlich PRAZMOWSKI (3) unter denjenigen Forschern zu nennen, welche mit Erfolg bemüht waren, die näheren Eigenschaften der Buttersäuregärungsmikroben zu eruieren. Sein Clostridium butyricum hielt er mit Bacillus amylobacter von VAN TIEGHEM (4) und mit PASTEURS Vibrion butyrique für identisch. Gegenwärtig müssen jedoch berechtigte Bedenken dagegen obwalten, daß diese Artbeschreibungen Reinkulturen betreffen.

Die Kenntnisse von den Buttersäuregärungserregern wurden in der Folge durch die Arbeiten von GRUBER, HUEPPE, LIBORIUS, BOTKIN, PERDRIX, FLÜGGE, KLECKI, KEDROWSKY u. a. (5) bedeutend gefördert, und es ist insbesondere die wichtige Erkenntnis dazu gekommen, daß nicht alle Buttersäuregärer nur bei Sauerstoffabschluß gedeihen, sondern manche Formen fakultative Aerobier sind. Dazu gehört z. B. HUEPPES Bacillus butyricus. Nach BEIJERINCK (6), dem wir treffliche Untersuchungen über die Erreger der Buttersäuregärung verdanken, erhält man die Sauerstoffform seines Granulobacter saccharobutylicus in folgender Weise: In einem Kochkolben bringt man zu destilliertem Wasser 5% Glucose, 5% fein gemahlenes Fibrin, kocht bis zur Entfernung der Luft, infiziert während des Kochens mit Gartenerde und stellt sofort nach der Infektion die siedend heiße Flüssigkeit in einen Thermostaten von 35°. Nach 24—48 Stunden ist die Gärung in vollem Gange, und man neutralisiert von Zeit zu Zeit mit NaOH, um reichlich Butyratbildung zu erhalten. Eine andere Granulobacterart, Gr. lactobutyricus, vergärt milchsauren Kalk. Alle Untersucher mußten erfahren, wie schwierig es ist, zu wohlcharakterisierten Arten beim Studium der anaeroben Buttersäuremikroben zu gelangen. GRUBER war der erste, welcher das Clostridium butyricum als nicht einheitlich erkannte. Die anderen Forscher gaben eine große Zahl von neuen Arten an, unter denen Bac. amylozyma von PERDRIX, Bac. butyricus von BOTKIN, Bac. oedematis maligni von LIBORIUS, Bac. saccharobutyricus von KLECKI kurz erwähnt seien. Nachdem noch HIBLER (7) eine größere Formenreihe beschrieben hatte, gingen bereits SCHATTENFROH und GRASSBERGER (8) daran, die Formen zusammenzufassen, und schieden sämtliche Buttersäuregärungserreger in nur 4 Stämme: 1. beweglicher Buttersäurebacillus (Amylobacter); 2. Rauschbrandbacillus und Gasphlegmonebacillus; 3. Bacillus oedematis maligni; 4. Bacillus putrificus von BIENSTOCK. Zu den Buttersäuregärungserregern ist noch der Bac. botulinus von ERMENGEM (9) zu rechnen. In den umfassenden Studien, welche BREDEMANN (10) über den Bacillus Amylo-

---

1) L. PASTEUR, Compt. rend., *45*, 913 (1857); *52*, 342; *53*, 344. — 2) F. COHN, Beitr. z. Biol. d. Pfl., *2*, 172 (1872). PASCHUTIN, Pflüg. Arch., *8*. 352 (1874). — 3) PRAZMOWSKI, Bot. Ztg. (1879), p. 409. Entwicklungsgeschichte u. Formenentwicklung d. Bacterien, Leipzig 1880. — 4) VAN TIEGHEM, Compt. rend., *89*, 5 u. 1102 (1879). — 5) GRUBER, Zentr. Bakt., *1*, 367 (1887). HUEPPE, Mitteil. kais. Gesundh.amt, *2*, 353 (1884). LIBORIUS, Ztsch. Hyg., *1*, 160. BOTKIN, Ebenda, *11*, 421 (1892). PERDRIX, Ann. Pasteur, *5*, 287 (1891). FLÜGGE, Ztsch. Hyg., *17*, 289. W. KEDROWSKY, Ebenda, *16*, 444 (1894). VON KLECKI, Zentr. Bakt., II, *2*, 169 (1896). Vgl. auch BAIER, Ebenda, *1*, 17. O. EMMERLING, Zersetz. stickstofffreier organ. Subst. (1902), p. 100. H. WEIGMANN, Lafars Handb. techn. Mykol., *2*, 109 (1908). — 6) BEIJERINCK, Kgl. Akad. Amsterdam, 1893. Zentr. Bakt., II, *2*, 699 (1896). — 7) E. v. HIBLER, Zentr. Bakt., I, *25*, 513 (1899). — 8) A. SCHATTENFROH u. GRASSBERGER, Ebenda, II, *5*, 209 (1899); Arch. Hyg., *37*, 54 (1900); *42*, 219 (1902); *48*, 1 (1903); *60*, 40 (1907). — 9) E. VAN ERMENGEM, Ztsch. Hyg., *26*, 1 (1897). — 10) G. BREDEMANN, Ber. bot. Ges., *26a*, 362 (1908); Zentr. Bakt., II, *23*, 1 (1909). Vgl. auch

bacter angestellt hat, ist dieser Forscher gleichfalls zu dem Ergebnis gelangt, daß wahrscheinlich die Zahl der Buttersäuremikrobenarten eine viel geringere ist, als man in der neueren Zeit anzunehmen geneigt war. In den Rahmen des Begriffes „Bacillus Amylobacter“ fallen nach diesem Autor bestimmt die Formen: Clostridium Pasteurianum, die von WINOGRADSKY als Stickstoffixierer erkannte Mikrobe, ebenso das Clostridium americanum von PRINGSHEIM, neben anderen Clostridiumarten, sodann Bac. amylobacter I GRUBER, Bac. saccharobutyricus KLECKI, Granulobacter butylicum BEIJERINCK und pectinivorum BEIJERINCK, wahrscheinlich auch der Bac. amylozyma PERDRIX, Clostridium butyricum PRAZMOWSKI, verschiedene bei der Zellmembranpectingärung und bei der Stickstoffixierung im Boden tätige Formen, auf welche nicht weiter eingegangen werden kann. Dementsprechend sind auch die Gattungen Clostridium und Granulobacter einzubeziehen und alle Buttersäuregärer aus der Amylobactergruppe in die Gattung Bacillus zu rechnen. Der von BREDEMANN früher beschriebene Bac. asterosporus hat sich hingegen als eine verbreitete distinkte anaerobe Form herausgestellt.

Für die Isolierung des Bac. Amylobacter gibt BREDEMANN folgende Vorschrift. Ungefähr 6 cm hoch mit der WINOGRADSKYschen Nährlösung ohne Stickstoff, mit Kreidezusatz beschickte Röhrchen werden mit 2 g Erde geimpft, 10 Minuten auf 80° erwärmt und bei 28° stehen gelassen. Nach längstens 48 Stunden ist eine stürmische Gärung im Gange. Nun läßt man die Röhrchen in Schrägstellung noch 8 Tage stehen. Dann findet man an der unteren Wand derselben einen dichten Schleier, der Bac. Amylobacter in großen Massen enthält. Von diesen Massen verreibt man Teile in sterilem Wasser und gießt hiervon, am besten nach vorherigem Erhitzen auf 80°, Agarplatten, welche man bei 28° und im Vakuum bei 1 mg O_2 im Liter hält. SELIBER (1) fand, daß Bac. butyricus in Mischkulturen mehr Buttersäure bildet als in Reinkulturen. Doch hob CRITHARI (2) andererseits die Schädlichkeit gleichzeitig anwesender Milchsäurebacterien auf den Prozeß der Buttersäuregärung hervor. BREDEMANN hatte gute Erfolge mit „Passagekulturen“, um abgeschwächtes Gärvermögen wieder zu erhöhen. Ein Umimpfen auf sterile Erde erhöhte die Gärkraft wieder wesentlich.

Den bei der Buttersäuregärung stattfindenden chemischen Spaltungsvorgang des Zuckers pflegte man früher häufig durch das Schema $C_6H_{12}O_6 = C_4H_8O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2$ auszudrücken. Doch treten regelmäßig noch eine ganze Reihe von anderen Produkten dabei auf, was schon BÉCHAMP (3) bewogen hat, die Richtigkeit dieser Auffassung zu bezweifeln. Die entstehende Buttersäure ist die n-Buttersäure: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Befunde von Isobuttersäure sind bisher nicht bekannt. Wenn die Angaben GRIMBERTS (4) über Bildung von Isobutylalkohol als Nebenprodukt der Buttersäuregärung nicht auf verunreinigte Kulturen zurückzuführen sind, so hätte man immerhin Isobuttersäure hier und da zu erwarten. GRIMBERTS Bac. orthobutylicus verarbeitete Glycerin, Mannit, Glucose, Rohrzucker, Maltose, Milchzucker, Arabinose, Stärke, Dextrin, Inulin, jedoch nicht Trehalose, Erythrit, Gummi arabicum und Cellulose. Die entstehenden Produkte

---

H. PRINGSHEIM, Ebenda, *15*, 308 (1905). KEMP, Ebenda, I, *48*, 54 (1908). A. KIROW, Ebenda, II, *31*, 535 (1911). O. LOEW, Portorico Agr. Exp. Sta., April 1910. K. KURONO, Journ. Coll. Agr. Tokyo, I, 301 (1911).

1) G. SELIBER, Compt. rend., *150*, 1545 (1910). — 2) C. CRITHARI, Soc. Biol. (1908), p. 818. — 3) BÉCHAMP, Bull. Soc. Chim. (3), *11*, 531 (1894). — 4) L. GRIMBERT, Ann. Inst. Pasteur, *7*, 353 (1893).

waren n-Buttersäure, n-Butylalkohol, etwas Isobutylalkohol, Essigsäure, manchmal etwas Ameisensäure, CO_2, Wasserstoff; BEIJERINCKS Granulobacter saccharobutylicus produzierte n-Buttersäure, n-Butylalkohol, CO_2 und Wasserstoff. Nach BEIJERINCK ist mit dieser Mikrobe der Bacillus butylicus von FITZ (1) identisch, welcher Glycerin, Mannit und Rohrzucker vergor, und hierbei Buttersäure, Butylalkohol und Milchsäure bildete. FITZ sprach von butylalkoholischer Gärung. Der von EMMERLING (2) untersuchte Bacillus butyricus bildete auf Traubenzuckersubstrat neben Buttersäure Äthylalkohol, keinen Butylalkohol, aber wahrscheinlich Palmitinsäure. PERDRIX' „Bacillus amylocyme" bildete in den ersten Tagen außer den in der Gärungsgleichung genannten Produkten Essigsäure, späterhin aber nicht mehr. Auch der Rauschbrandbacillus bildet ähnliche Produkte. Das entwickelte Gas besteht zu 86% aus CO_2, der Rest ist hauptsächlich Wasserstoff (BOVET) (3). FREUDENREICH und JENSEN (4) geben unter den Produkten der Buttersäuregärung in Käse auch Propionsäure außer Buttersäure und Ameisensäure an.

Zuletzt haben BUCHNER und MEISENHEIMER (5) eine genaue Analyse der Stoffwechselprodukte von Bacillus butylicus FITZ, der wohl ebenfalls zu Bac. Amylobacter gehört, angestellt. Die Produkte waren auf Glucose und auf Glycerinsubstrat qualitativ dieselben. Es entstanden

aus 100 g von	Glycerin	Glucose
an n-Butylalkohol . . .	19,6 g	0,7 g
,, Äthylalkohol	10,4 g	2,8 g
,, Kohlensäure	42,1 g	48,1 g
,, Wasserstoff	1,9 g	1,6 g
,, Ameisensäure	4,0 g	3,4 g
,, n-Buttersäure	0,7 g	26,0 g
,, Essigsäure	1,0 g	7,5 g
,, Milchsäure	3,4 g	10,0 g

Daß sich Milchsäure regelmäßig unter den Gärungsprodukten der Buttersäuremikroben findet, hatten bereits SCHATTENFROH und GRASSBERGER hervorgehoben. Von weiterem Interesse ist die Angabe von RAPER (6), wonach sich aus den Resten der Buttersäuregewinnung Caprylsäure darstellen läßt.

Gegenwärtig mißt man mit BUCHNER dem Auftreten von Milchsäure eine tiefere Bedeutung für die Erklärung des Chemismus der Buttersäuregärung bei. Bereits NENCKI hatte erwogen, daß die Buttersäure aus Milchsäure über die Spaltung in Acetaldehyd und Ameisensäure durch Zusammentreten von zwei Aldehydkomplexen über Aldol hervorgehen könne. Dies würde mit der Erfahrung von LÖB (7) stimmen, wonach Alkohol unter dem Einflusse stiller elektrischer Entladung über Acetaldehyd und Aldol Buttersäure liefert: $2CH_3 \cdot COH \rightarrow CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO \rightarrow C_4H_8O_2$. Auch die Bildung von Capronsäure, Caprylsäure und anderen Fettsäuren mit paariger Kohlenstoffzahl kann auf diesem Wege verständlich gefunden

1) FITZ, Ber. chem. Ges., *15*, 867 (1882). BEIJERINCK, Arch. Néerland, *29*, 1 1896); Kochs Jahresb. (1893), p. 258. Butylalkohol; R. METH, Ber. chem. Ges., *40*, 695 (1907). — 2) O. EMMERLING, Ebenda, *30*, 451 (1897). — 3) BOVET, Ann. Micrograph., *2*, Nr. 7 (1890). — 4) E. v. FREUDENREICH u. O. JENSEN, Zentr. Bakt., II, *17*, 225 (1906). — 5) E. BUCHNER u. MEISENHEIMER, Ber. chem. Ges., *41*, 1410 (1908). — 6) H. S. RAPER, Journ. of Physiol., *35*, 24 (1907). — 7) W. LÖB, Biochem Ztsch., *20*, 126 (1909).

werden. Ferner würde die Erklärung der Bildung von Ameisensäure und Essigsäure bei der Buttersäuregärung keinen Schwierigkeiten begegnen. Bezüglich der Milchsäure macht BUCHNER darauf aufmerksam, daß schon HOPPE-SEYLER (1) die Bildung von Buttersäure aus Milchsäure bei der Alkalischmelze beobachtet habe und daß DUCLAUX aus Calciumlactat durch Einwirkung von Sonnenlicht bei Gegenwart von Hg-Salzen Buttersäurebildung festgestellt hätte. Eine starke Stütze erhält die BUCHNERsche Theorie durch den Nachweis von NEUBERG (2), daß sich Acetaldehyd bei der Verarbeitung von Zucker durch Buttersäurebacterien (Gasbrand) mittels der Sulfitmethode anhäufen läßt.

Im ganzen ist es wahrscheinlich, daß in der Buttersäuregärung, sowie es bei der Alkoholgärung anzunehmen ist, zunächst ein Zerfall des Zuckermoleküls in zwei dreigliedrige Kohlenstoffketten erfolgt, unter der Voraussetzung, daß sich ein derartiger Vorgang, wie es WOHL (3) vermutet, als Lösung einer aldolartigen Bindung $\cdot CHOH \cdot CHOH \cdot \rightarrow \cdot CH_2OH, COH \cdot$ auffassen läßt. Solche Komplexe müßten Anlaß zur Entstehung der Milchsäure geben. Sowohl in der Alkoholgärung wie in der Buttersäuregärung würde nun ein weiterer Zerfall dieser dreigliedrigen Komplexe erfolgen, und es ist denkbar, daß ein solcher Komplex $C_3H_6O_3$ einmal CO_2, H_2 und CH_3COH, das andere Mal CO_2 und $CH_3 \cdot CH_2OH$ ergibt. Doch ist es nicht möglich, bestimmte Annahmen in einer oder der anderen Richtung zu machen, und die Betrachtungen von KIROW (4) müssen als höchst problematisch angesehen werden. Wir wissen nicht einmal, ob das, was wir heute als Buttersäuregärung bezeichnen, tatsächlich in allen Fällen ganz identische Vorgänge betrifft. Die Versuche, ein Buttersäuregärungsenzym oder wenigstens Anhaltspunkte zur Annahme eines solchen zu gewinnen, sind zuletzt auch in den Studien BUCHNERS erfolglos geblieben.

Bemerkenswert ist es, daß viele der Cellulose verarbeitenden Bacterien und auch Pectingärer, Buttersäuregärung hervorrufen. Die Buttersäuregärung hat ein ziemlich hoch gelegenes Temperaturoptimum zwischen 35^0 und 40^0.

Bezüglich der Frage, inwieweit bei fakultativ anaeroben Bacterien der Zucker den Sauerstoffzutritt ersetzen kann, sei noch auf die Untersuchungen von IDE (5) verwiesen.

Sehr wenig bestimmtes ist über die anaeroben Stoffumsetzungen bei höheren Pflanzen bekannt, wenn wir von dem mehrfach ausführlich diskutierten Fall der Alkoholgärung des Zuckers absehen. Früher hat die hohe Bedeutung dieses Prozesses häufig zu der Annahme verleitet, daß die intramolekulare Atmung mit Alkoholgärung schlechthin identisch sei (6). Erst die experimentellen Arbeiten von KOSTYTSCHEW, NABOKICH, PALLADIN (7), welche die Möglichkeit der anaeroben Verarbeitung von organischen Säuren, Pepton, Glycerin und Chinasäure in das rechte Licht stellten, haben die Frage auf eine bessere Behandlungsbasis gebracht. Doch kennt man die hierbei stattfindenden Vorgänge so wenig, daß es sich nicht im entferntesten sagen läßt, inwiefern Reduktionen und Reduktionsenzyme hierbei eine

---

1) F. HOPPE-SEYLER, Ztsch. physiol. Chem., *2*, 14 (1878). — 2) C. NEUBERG u. F. NORD, Biochem. Ztsch., *96*, 143 (1919). — 3) A. WOHL, Ebenda, *5*, 54 (1907). — 4) A. KIROW, Zentr. Bakt., II, *31*, 534 (1912). — 5) M. IDE, La Cellule, *7*, Heft 2 (1893). — 6) z. B. noch J. STOKLASA auf d. Internat. Kongr. f. angew. Chemie, Rom 1906. — 7) PALLADIN u. KOSTYTSCHEW, Ztsch. physiol. Chem., *48*, 214 (1906). KOSTYTSCHEW, Kochs Jahresber., *12*, 73 (1901); Ber. bot. Ges., *20*, 327 (1902); Jahrb. wiss. Bot., *40*, 563 (1904). A. J. NABOKICH, Ber. bot. Ges., *21*, 467 (1903).

Rolle spielen. Mit den Betrachtungen von ZALESKI (**1**) über die Beteiligung von Reduktionsprozessen bei der Atmung der Pflanzen ist nicht viel gewonnen, da die Entfärbung von Methylenblau nichts über den oxydativen oder reduktiven Charakter der hierbei stattfindenden Teilprozesse aussagen kann, indem die Koppelung oxydativer und reduktiver Vorgänge in jedem Falle solche Wirkungen als möglich erscheinen läßt. Reichliche Bildung von Oxalsäure wurde in verschiedenen Fällen nachgewiesen. Buttersäureformierung im Organismus höherer Pflanzen ist in keinem Falle in dem Maße bekannt, daß man von Buttersäuregärung sprechen könnte.

VI. Teil: Stickstoffhaltige Ausscheidungsprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels.

Sechzigstes Kapitel: Die Senföle.

Samen und vegetative Organe der Cruciferen sowie der verwandten Resedaceen und Capparidaceen, ferner der Tropaeolaceen und einiger anderer Gruppen enthalten eigentümliche glucosidische N-haltige Substanzen, die durch ihren Schwefelgehalt merkwürdig sind, und welche bei der Hydrolyse scharf schmeckende, oft flüchtige und scharf riechende Stoffe liefern; man bezeichnet dieselben seit älterer Zeit als Senföle. Ihre Muttersubstanzen kann man als Senfölglucoside oder Glucosinapide zusammenfassen. Ihre biologische Bedeutung wird wohl keine andere als diejenige von Schutzstoffen sein (**2**). Physiologisch stehen sie in naher Beziehung zu der Gruppe der Lauchöle, welche Sulfide von ungesättigten Alkylen, wie Vinyl, Allyl, darstellen. Nach den Untersuchungen von GADAMER (**3**) am Sinigrin, welche durch SCHNEIDER (**4**) eine Erweiterung erfahren haben, hätte man die Glucosinapide allgemein von hypothetischen Iminothiol-Kohlensäuren abzuleiten. Die Kohlensäureformel $OH \cdot CO \cdot OH$ führt zur Carbaminsäure $NH_2 \cdot CO \cdot OH$, deren Ester als Urethane bekannt sind. Die desmotropen Formen derselben sind die Ester der Imidokohlensäure: $NH{:}C(OH) \cdot OH$. Von dem Thioderivat derselben $NH{:}C(SH) \cdot OH$ lassen sich die Senfölglucoside herleiten, z. B. Sinigrin: $C_3H_5 \cdot N{:}C(S \cdot C_6H_{11}O_5) \cdot OSO_3K$. SCHNEIDER ist es auch gelungen Anhaltspunkte zur Existenz der noch unbekannten Thioglucose, welche nach dieser Formel aus Glucosinapiden abgespalten werden kann, aufzufinden. Bei der totalen Hydrolyse wird natürlich die Glucose von ihren Paarlingen vollständig gelöst, wobei häufig die als Senföle bekannten flüchtigen Ester der Isothiocyansäure $NH{:}CS$ entstehen. Letztere bilden sich auch bei höherer Temperatur aus den Rhodaniden durch Umlagerung und lassen sich aus Alkylaminen durch Einwirkung von CS_2 erhalten. Umgekehrt, wie man seit der Entdeckung von HOFMANN weiß,

---

1) W. ZALESKI, Ber. bot. Ges., *28*, 319 (1910). — **2**) Vgl. NÄGELI, Theorie der Gärung (1879), p. 13. ERRERA, Soc. Bot. Belg., *25*, II, 91. — **3**) GADAMER, Ber. chem. Ges., *30*, 2332 (1897); Arch. Pharm., *235*, 44 (1897). — **4**) W. SCHNEIDER, Verh. Nat.forsch. Ges. (1913), II, *1*, 298. W. SCHNEIDER, CLIBBENS, HÜLLWECK u. STEIBELT, Ber. chem. Ges., *47*, 1248 (1914); *45*, 2961 (1912). SCHNEIDER u. SEPP, Ebenda, *49*, 2054 (1916); *51*, 220 (1918).

gehen die Senföle beim Erhitzen mit HCl oder mit Wasser unter Druck unter Abgabe von SH_2 und CO_2 in die entsprechenden Alkylamine über. So gibt Allylsenföl:

$$CS:N \cdot C_3H_5 + 2\,H_2O = SH_2 + CO_2 + C_3H_5 \cdot NH_2 \text{ (Allylamin).}$$

Diese Beziehung wird offenbar biochemisch für die Entstehungsgeschichte der Senföle nicht bedeutungslos sein.

Die Pflanzen, welche Senfölglucoside führen, enthalten auch Enzyme, welche jene spalten, und die man als Myrosin zusammenfaßt. Ob es sich stets um dasselbe Enzym handelt, ist ungewiß. Doch fand SMITH (1), daß die Enzyme aus verschiedenen Cruciferen auf die Glucoside beliebiger anderer Spezies wirksam waren, und auch sonst ein ähnliches Verhalten zeigten. Dann zeigte GONNERMANN (2), daß Myrosin auf keine anderen Glucoside einwirkt als auf Senfölglucoside.

Nach GUIGNARD (3) ist der Sitz der Senfölglucoside in den parenchymatischen Geweben zu suchen, in denen sie diffus verteilt sind. Besonders reichlich kommen sie in der Rinde vor. Im Samen enthält der Embryo das Glucosid. Das Myrosin findet sich vollkommen abgetrennt in besonderen Zellen, welche zuerst GUIGNARD (4) in ihrem Charakter als Myrosinzellen richtig erkannte, nachdem sie HEINRICHER (5) wegen der an ihnen stark erzielbaren MILLONschen Reaktion als „Eiweißschläuche“ beschrieben hatte. Diese Myrosinzellen sind durch alle Gewebe myrosinführender Pflanzen verteilt und finden sich nach GUIGNARD sogar in den Samenschalen. Zur leichteren Erkennung der myrosinführenden Zellen wurde außer der MILLONschen Reaktion und der gelben Jodfärbung die Violettfärbung des Inhaltes durch Orcin-HCl benutzt. SPATZIER (6) färbte die Zellen durch Orcein-HCl. Dieser Autor fand auch, daß in den Myrosinzellen der Cruciferensamen bei der Untersuchung in Öl farblose Körnchen hervortreten, die er als „Myrosinkörner“ berschieb. PECHE (7) empfiehlt zum Myrosinnachweise eine mit Barytchlorid gesättigte Lösung von Kaliummyronat anzuwenden, wodurch man in den meisten Myrosinzellen einen Niederschlag von Baryumsulfat erzielt. In Blättern zeichnen sich nach SCHWEIDLER die Myrosinzellen durch kleinere Chloroplasten aus.

Ähnlich wie bei den Cruciferen scheint nach GUIGNARD (8) das Myrosin auch bei den Capparidaceen, Resedaceen, Tropaeolaceen und Limnanthaceen lokalisiert zu sein. Ein mit Myrosin übereinstimmendes Enzym ist nach GUIGNARD (9) ferner in Carica Papaya vorhanden, und es ließ sich wahrscheinlich machen, daß auch diese Pflanze ein Glucosinapid enthält. Dies haben die Angaben HOOPERS (10) über die chemischen Bestandteile der Samen von Carica Papaya bestätigt. Weiter hat GUIGNARD in Moringa Myrosin nachgewiesen, wo nach JADIN (11) ebenfalls Enzymschläuche in den Geweben der verschiedenen Organe zerstreut vorkommen.

---

1) W. SMITH, Ztsch. physiol. Chem., *12*, 427 (1888). — 2) M. GONNERMANN, Pflüg. Arch., *137*, 453 (1910). — 3) L. GUIGNARD, Compt. rend., *111*, 249, 920 (1890); Journ. de Bot., *4*, 385 (1890). — 4) GUIGNARD, l. c. Vgl. auch die Angaben in SOLEREDER, Systemat. Anatomie der Dicotyledonen (1899), p. 69. — 5) E. HEINRICHER, Ber. bot. Ges., *2*, 463 (1884). Mitteil. Bot. Inst. Graz (1888), p. 1. J. H. SCHWEIDLER, Ber. bot. Ges., *23*, 274 (1905). Beihefte Bot. Zentr., *27*, I, 422 (1911). Bot. Zentr., ref. *141*, 161. — 6) W. SPATZIER, Jahrb. wiss. Bot., *25*, 39 (1893). — 7) K. PECHE, Ber. bot. Ges., *31*, 458 (1913). — 8) GUIGNARD, Compt. rend., *117*, 587, 751 (1893); Journ. de Bot. (1893), Nr. 19. — 9) GUIGNARD, Ebenda (1894), p. 67, 85. — 10) D. HOOPER, Pharm. Journ. (4), *37*, 369 (1913). — 11) F. JADIN, Compt. rend. (1900).

Für die Samen von Viola hat SPATZIER das Vorkommen von Myrosin behauptet, und das Vorhandensein eines (freilich noch problematischen) spaltbaren Glucosides als wahrscheinlich hingestellt. Nach den Mitteilungen von BOKORNY (1) sollen sogar verschiedene Leguminosensamen, Umbelliferenwurzeln, die Zwiebeln von Allium Cepa und sativum myrosinartige Enzyme führen, worauf aus dem auftretenden scharfen Geruche nach Senföl nach Einlegen der Schnitte in eine Lösung von Kaliummyronat geschlossen wurde. Ob in diesen Fällen außer dem Enzym, dessen Existenz übrigens durch weitere Versuche sicherzustellen wäre, auch noch, wie BOKORNY annimmt, unbekannte Glucosinapide als Begleitstoffe vorkommen, ist unentschieden, da man nicht einfach aus der Existenz eines Enzyms in Geweben auf die Koexistenz spaltbarer Stoffe schließen darf. Bei den Cruciferen vermißte BOKORNY nur in Hesperis matronalis Myrosin, manchmal auch das Senfölglucosid. Ob die Myrosinmenge bei der Keimung zunimmt, ließ SMITH unentschieden. Das Glucosid wird nach SMITH bei der Keimung von Rhaphanus völlig gespalten, es findet aber bald wieder eine Neubildung des Stoffes in der jungen Pflanze statt. Für die Keimung von Brassica gab SPATZIER an, daß bei weitem nicht die ganze Glucosidmenge hydrolysiert wird.

Ein Senföl abspaltendes Enzympräparat wurde zuerst von BUSSY (2) 1840 aus Senfsamen dargestellt und als Myrosin benannt. Bessere Darstellungsmethoden als die damals angewendete rohe Alkoholfällung scheinen auch in neuerer Zeit nicht angewendet worden zu sein. Meist wurde die Enzymwirkung an dem wässerigen Samenextrakte selbst studiert. α- und β-Methylglucosid vermag Myrosin nach FISCHER (3) nicht zu spalten und es ist, wie schon erwähnt, bisher kein anderes durch Myrosin spaltbares Glucosid bekannt geworden, außer den Glucosinapiden. Myrosin soll gegen Alkohol sowie gegen Eintrocknen ziemlich empfindlich sein (4). GUIGNARD sowie BOKORNY gaben zahlreiche Daten über die Abhängigkeit der Myrosinwirkung von der Temperatur sowie über Hemmung und Aufhebung der Wirksamkeit durch differente Enzymgifte. Die Wirkung wird bei 80° schnell herabgesetzt und erlischt bei 85°. Die als Enzymgifte bekannten Stoffe wirken auf Myrosin energisch ein. Nur gegen Formaldehyd soll nach BOKORNY die Resistenz von Myrosin etwas größer sein, indem 1 % Formol binnen 24 Stunden das Enzym noch nicht unwirksam macht und erst eine 5 %ige Lösung dies bewirkt. Auch 5 % Hydroxylamin ließ Myrosin noch nicht völlig unwirksam werden.

Von den einzelnen Glucosinapiden ist am längsten bekannt das Sinigrin im schwarzen Senf (Brassica nigra). Dieselbe Substanz findet sich auch in verschiedenen anderen Brassica-Arten: RITTHAUSEN, JOERGENSEN (5), ebenso nach GADAMER (6) in der Wurzel von Armoracia rusticana. Bei

1) TH. BOKORNY, Chem.-Ztg. (1900), 12. Sept. — Zum mikrochem. Nachweise von Myrosin und Sinigrin vgl. sodann C. HARTWICH u. A. VUILLEMIN, Apoth.-Ztg., *20*, 162 (1905). H. MOLISCH, Mikrochemie d. Pflanze. Jena 1913, p. 277. — 2) BUSSY, Journ. de Pharm., *27*, 39 (1840); Lieb. Ann., *34*, 223. — 3) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., *27*, 3483 (1894). Phenylthiourethan-d-Glucosid nicht spaltbar: SCHNEIDER u. CLIBBEN, Ebenda, *47*, 2218 (1914). — 4) BOKORNY, Chem.-Ztg. (1900), Nr. 77—78. — 5) H. RITTHAUSEN, Journ. prakt. Chem., *24*, 273 (1881). G. JÖRGENSEN, Landw. Vers.stat., *51*, 311 (1899). B. SJOLLEMA, Rec. trav. chim. Pays Bas, *20*, 237 (1901). — 6) J. GADAMER, Arch. Pharm., *235*, 577 (1897). G. SANI, Ber. chem. Ges., *25*, Ref. p. 910 (1892); Chem. Zentr. (1892), II, 530. HUBATKA, Lieb. Ann., *47*, 153 (1843). WINCKLER, Berzelius Jahresber., *30*, 397 (1851).

Brassica nigra beträgt nach GADAMER die Ausbeute an Sinigrin aus den Samen 1,3%, nach TSAKALOTOS (**1**) 1,17%. Schon den älteren Chemikern, wie FOURCROY, TINGRY (**2**) war der Schwefelgehalt des flüchtigen Spaltungsproduktes des Senfglucosides bekannt. Später beschäftigten sich HENRY und GABOT, PELOUZE, DUMAS, LOEWIG und andere Forscher (**3**) mit dem Senf, dessen scharf riechendes Prinzip für die Chemiker lange Zeit ein hart umstrittenes Objekt bildete. Erst BUSSY gelang es 1840 zu zeigen (**4**), daß das ätherische Senföl nur beim Zusammenbringen von Myrosin mit dem aus Senfsamen dargestellten „myronsaurem Kali" entsteht. Eine gute Vorschrift zur Darstellung des Senfglucosides gaben WILL und KÖRNER (**5**) und stellten die richtige Formel für die Substanz auf. GADAMER (**6**), der das Glucosid der Brassica nigra als „Sinigrin" zu benennen vorschlug, hat die Chemie desselben zuletzt in trefflicher Weise behandelt. Das in Wasser sehr leicht lösliche Glucosid bildet farblose Krystalle. Beim Kochen der Lösung mit verdünnter Säure werden abgespalten: Traubenzucker, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Schwefelsäure. Hefeenzym, Emulsin und Ptyalin (**7**) greifen das Glucosid nicht an. Wie GADAMER gezeigt hat, ist in der Sinigrinformel noch ein Molekül Wasser enthalten. Bei Einwirkung von Myrosin findet Hydrolyse nach folgendem Schema statt:

$$C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O = CS : N \cdot C_3H_5 + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4.$$

Da das Allylisothiocyanat von Wasser sehr leicht angegriffen wird, so entstehen nebenbei stets freier Schwefel, Cyanallyl oder Crotonylnitril $CN : C_3H_5$ und Schwefelkohlenstoff. POMERANZ (**8**) konnte im synthetischen Isothiocyanallyl stets den Propenylester der Isothiocyanwasserstoffsäure nachweisen: mit dem Radikal: $-CH : CH \cdot CH_3$ statt Allyl: $-CH_2 \cdot CH : CH_2$. Es ist möglich, daß auch im natürlichen Senföl teilweise Propenylester vorliegt. Das Vorkommen kleinerer Mengen von CS_2 im Senföl, welches HOFMANN (**9**) feststellte, ist auf die erwähnte partielle Zersetzung zurückzuführen. Diese Spaltung hat physiologisches Interesse, da Schwefelkohlenstoff auch als pflanzliches Stoffwechselprodukt bekannt ist. WENT (**10**) konstatierte bei dem javanischen Hutpilze Schizophyllum lobatum namhafte Bildung von CS_2, und es könnte diese Substanz auf einem dem besprochenen ähnlichen Wege entstehen.

GADAMER hat es wahrscheinlich gemacht, daß das Sinigrin die nachstehende Konstitutionsformel zu erhalten hat:

$$C_3H_5 \cdot N : C \left\langle \begin{matrix} O \cdot SO_3K \\ S \cdot C_6H_{11}O_5 \end{matrix} \right. + H_2O,$$

---

1) TSAKALOTOS, Journ. Pharm. et Chim. (7), *13*, 78 (1916). In Sinapis arvensis nach ROTHEA, Ber. dtsch. pharm. Ges., *26*, 16 (1919) 0,18% Allylsenföl. — **2**) FOURCROY, Crells Annal. (1799), II, 38. TINGRY, Ebenda (1790), II, 68, 136. — **3**) HENRY u. GAROT, Berzelius Jahresber., *6*, 242 (1827); *12*, 263 (1833). J. PELOUZE, Ann. Chim. et Phys. (2), *44*, 214 (1830). J. DUMAS u. PELOUZE, Ebenda (2), *53*, 181 (1833). C. LOEWIG u. S. WEIDMANN, Journ. prakt. Chem., *19*, 218 (1840); Pogg. Ann., *49*, 340 (1840). — **4**) ROBIQUET u. BUSSY, Compt. rend., *10*, 4 (1840). — **5**) WILL u. KÖRNER, Lieb. Ann., *125*, 257. — **6**) GADAMER, Ber. chem. Ges., *30*, 2332 (1897); Arch. Pharm., *235*, 44 (1897). — **7**) Über die Speichelwirkung: VAN HAEFF, Arch. néerland. sci. exact. (3), B, *2*, 377 (1915). — **8**) C. POMERANZ, Lieb. Ann., *351*, 354 (1907). — **9**) A. W. HOFMANN, Ber. chem. Ges., *13*, 1733 (1880). P. BIRKENWALD, Chem. Zentr. (1891), I, 148. — **10**) F. A. C. WENT, Ber. bot. Ges., *14*, 158 (1896). Mikrochemie von CS_2: DENIGÈS, Bull. Soc. Chim. (4), *17*, 359 (1915). Nachweis mit Dithiotrimercurosalzen.

worin der Schwefel eine merkaptanartige Bindung besitzt, wenn man aus der leichten Bildung von Hg- und Ag-Verbindungen des Sinigrins auf ein derartiges Verhältnis schließen darf (**1**).

Für die quantitative Bestimmung des Senföles sind eine Reihe von Methoden angegeben worden. Da bei der Viehfütterung mit Rapspreßkuchen der Gehalt an dem toxisch wirksamen Senföle nicht gleichgültig ist, so sind mit der Senfölbestimmung praktische Interessen verbunden. Um die Ermittlung brauchbarer Methoden haben sich DIRKS, FÖRSTER, SMITH, SCHLICHT, GADAMER, GRÜTZNER, ROESER, MANN, KUNTZE, PÉNAU und andere Chemiker verdient gemacht (**2**). Hierbei bedient man sich entweder der Oxydation des durch vorherige Myrosineinwirkung aus dem Materiale abgespaltenen Senföles mittels alkalischer Permanganatlösung, und bestimmt die gebildete Schwefelsäure, oder man leitet das Senföl in stark ammoniakalische Silberlösung, filtriert von dem gebildeten Ag_2S ab, und bestimmt den verbliebenen Überschuß an Silber. Bezüglich der Details sei auf die Originalarbeiten verwiesen. SMITH schloß auf den Gehalt an Senföl aus den Zahlen, die er für Ätherschwefelsäuren ermittelte. Er fand, daß die Ätherschwefelsäuren der Rhaphanuskeimlinge bei Dunkelpflanzen rascher abnehmen als bei Lichtpflanzen. Dies entspricht wohl dem rascheren Verbrauche bei gesteigertem Wachstum und der gehemmten Neubildung gepaarter Schwefelsäuren durch die Verdunklung.

WESTER (**3**) ermittelte aus Düngungsversuchen mit Nährsalzen, daß die erhöhte Darreichung von N, P und K nicht nur die Zahl der produzierten Samen, sondern auch deren Senfölgehalt steigert. Die Ernten an Senföl verhielten sich fast wie 2 : 3.

Das Senföl aus Rhaphanus wurde mehrfach von SMITH, BERTRAM und WALBAUM und GADAMER untersucht (**4**), und soll von dem Senföl der Brassica nigra verschieden sein.

Brassica Napus enthält nach SJOLLEMA (**5**) in den Samen ein Glucosid, das das dem Allylsenföl nächst höhere Homologon abspaltet: $C_4H_7 \cdot NCS$, Crotonylsenföl. Man hat das, übrigens noch nicht rein dargestellte, Glucosid als Gluconapin bezeichnet. Gleichfalls noch nicht näher bekannt ist das Senfölglucosid aus Cochlearia officinalis, dessen Existenz jedoch durch GADAMER (**6**) bereits sichergestellt erscheint. Es ist durch Myrosin spaltbar, und liefert, wie schon 1869 durch A. W. HOFMANN (**7**) entdeckt worden ist, Butylsenföl $C_4H_9 \cdot NCS$, und zwar sekundäres Butylsenföl der Konstitution: $\frac{CH_3}{H}\!>\!C\!<\!\frac{C_2H_5}{N:CS}$. Auch Cardamine amara enthält nach

---

1) STENGER. Beweis dür die Sinigrinformel von GADAMER bei W. SCHNEIDER u. WREDE, Ber. chem. Ges., *47*, 2225 (1914). — **2**) V. DIRKS, Landw. Vers.stat., *28*, 179 (1882). O. FÖRSTER, Ebenda, *35*, 209 (1888). W. J. SMITH, Ztsch. physiol. Chem., *12*, 427 (1888). A. SCHLICHT, Ztsch. analyt. Chem., *30*, 661 (1892); Landw. Vers.stat., *41*, 176; Chem. Zentr. (1903), I, 854. B. GRÜTZNER, Arch. Pharm., *237*, 185 (1899). P. ROESER, Chem. Zentr. (1902), I, 1254. C. MANN, Arch. Pharm., *240*, 161 (1902). E. HASELHOFF, Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mittel. (1898), p. 235. G. JÖRGENSEN, Chem. Zentr. (1898), II, 927. R. FIRBAS, Pharm. Post, *37*, 33 (1904). A. VUILLEMIN, Just 1904, II, 880. HARTWICH u. VUILLEMIN, Apoth.-Ztg., *20*, 162 (1905). M. KUNTZE, Arch. Pharm., *246*, 58 (1908). H. PÉNAU, Journ. Pharm. et Chim. (7), *6*, 160 (1912). — **3**) D. H. WESTER, Ber. pharm. Ges., *24*, 123 (1914). — **4**) J. BERTRAM u. H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., *50*, 555 (1894). GADAMER, Arch. Pharm., *237*, 507 (1899). — **5**) B. SJOLLEMA, Chem. Zentr. (1901), II, 299. TER MEULEN, Rec. trav. chim. Pays Bas, *29*, 444 (1905). — **6**) GADAMER, Arch. Pharm., *237*, 92 (1899); *239*, 283 (1901). PIENBROEK, u. PINKHOF, Pharm. Weekbl., *51*, 998 (1914). J. BLANKSMA, Ebenda, p. 1383. — **7**) A. W. HOFMANN, Ber. chem. Ges., *2*, 102 (1869); *7*, 508 (1874).

Feist (1) sekundäres Butylsenföl in Glucosidform; man erhielt aus der frischen Pflanze eine Ausbeute von 0,0357%. Das ätherische Öl aus Cardamine amara liefert bei der Behandlung mit alkoholischem NH_3 nach Kuntze (2) Butylthioharnstoff; weiße Rübe (Brassica rapa rapifera) lieferte bei derselben Behandlung Phenyläthylenthioharnstoff. Das Senfölglucosid aus Nasturtium officinale und Barbaraea praecox hat Gadamer (3) näher studiert und als Gluconasturtiin bezeichnet. Während Hofmann (4) das daraus zu erhaltende Senföl für Phenylpropionitril erklärt hatte, führte Gadamer den Nachweis, daß es sich um ein echtes Senföl mit dem Paarling der Phenylpropionsäure handelt, und gab dem Gluconasturtiin die Konstitutionsformel $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C{<}\begin{smallmatrix} O \cdot SO_3K \\ S \cdot C_6H_{11}O_5 \end{smallmatrix}$. Identische Stoffe sind nach Gadamer (5) das Senföl aus Tropaeolum majus und jenes von Lepidium sativum. Das in Tropaeolum von Gadamer angenommene Glucosid, dessen Existenz wieder von Beijerinck (6) in Abrede gestellt worden ist, wurde noch nicht dargestellt. Es hätte den Namen Glucotropaeolin zu führen. Hofmann (7) hatte das Tropaeolumsenföl für das Nitril der Phenylessigsäure oder α-Toluylsäure gehalten, während Gadamer es als senfölartige Substanz erkannte. Dem Glucotropaeolin würde als Konstitutionsbild die Formel: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : C{<}\begin{smallmatrix} O \cdot SO_3K \\ S \cdot C_6H_{11}O_5 \end{smallmatrix}$ zukommen, wonach es das nächst niedrigere Homologon des Gluconasturtiins darstellt. Nach Schneider (8) ist allerdings der Zuckerpaarling im Glucotropaeolin nicht Traubenzucker, sondern ein nicht reduzierendes Polysaccharid. Bei Lepidiumsenföl ist die Zuckerkomponente Glucose. Das Senföl der Resedawurzel (9) ist nach Bertram und Walbaum (10) mit Phenyläthylsenföl identisch, und es dürfte demnach auch bei Reseda odorata die Existenz von Gluconasturtiin anzunehmen sein. Vielleicht ist auch in dem, im Geruche stark an Bernsteinsäurenitril erinnernden Kraute von Geranium Robertianum ein Senfölglucosid noch nachzuweisen.

Gänzlich abweichend und viel komplizierter aufgebaut ist das Senfölglucosid von Sinapis alba, welches als Sinalbin bezeichnet wurde. Daß bei der Spaltung des in den Samen des weißen Senfes präformierten Stoffes kein flüchtiges Senföl auftritt, betonte zuerst Cassebaum (11), und von den Spaltungsprodukten des Sinalbins war das Sinapin schon Henry und Garot (12) bekannt. Babo und Hirschbaum (13) berichteten über die Sinapinsäure und das später mit Cholin identifizierte „Sinkalin". Das Glucosid selbst wurde erst 1879 durch Will und Laubenheimer (14) gewonnen. Es krystallisiert aus dem heißbereiteten Alkoholextrakte der Samen in farblosen Nadeln aus und entspricht der empirischen Formel $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$.

---

1) K. Feist, Apoth.-Ztg., *20*, 832 (1905). — 2) M. Kuntze, Arch. Pharm., *245*, 657 (1908). — 3) Gadamer, Ber. chem. Ges., *32*, 2335 (1899). — 4) Hofmann, Ebenda, *7*, 520 (1874). — 5) Gadamer, Arch. Pharm., *237*, 111 (1899); Ber. chem. Ges., *32*, 2335 (1899). — 6) Beijerinck, Zentr. Bakt., II, *5*, 429 (1899). H. Ter Meulen, Rec. trav. Chim. Pays Bas, *19*, 37 (1902). — 7) Hofmann, Ber. chem. Ges., *7*, 518, 1293 (1874). Den S-Gehalt des Tropaeolumsenföles kannte schon Bernays, Buchn. Rep., *38*, 387 (1845). — 8) W. Schneider, Chem.-Ztg., *37*, 1169 (1913). — 9) Vgl. Vollrath, Arch. Pharm., *148*, 156 (1871). — 10) J. Bertram u. H. Walbaum, Journ. prakt. Chem., *50*, 555 (1894). — 11) Cassebaum, Arch. Pharm., *54*, 301 (1848). Wertbestimmung von weißem Senf: W. Mühlenfeld, Apoth.-Ztg., *22*, 943 (1907). — 12) Henry u. Garot, Journ. de Pharm. (2), *42*, 1; *20*, 63 (1825). — 13) v. Babo u. M. Hirschbaum, Lieb. Ann., *84*, 10 (1852). — 14) Will u. Laubenheimer, Ebenda, *198*, 150; Ber. chem. Ges., *12*, 2384 (1879).

Myrosin spaltet es glatt in Traubenzucker, Sinalbinsenföl und in das Bisulfat der Base Sinapin:

$$C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_7O \cdot N : CS + C_{16}H_{24}NO_5 \cdot HSO_4.$$

Die Konstitution des Radikals C_7H_7O im Sinalbinsenföl ist noch nicht sicher, doch hat die Meinung von SALKOWSKI (1), daß es sich um eine aromatische Gruppe, und zwar um das Radikal p-Oxybenzyl $C_6H_4(OH) \cdot CH_2$ handle, viel für sich; das Senföl wäre also als p-Oxytoluylsenföl zu bezeichnen: $C_6H_4(OH)CH_2 \cdot N : CS$.

Das zweite N-haltige Spaltungsprodukt des Sinalbins kommt als rhodanwasserstoffsaures Salz auch im Samen von Brassica nigra und Turritis glabra vor; als Glucosid findet sich aber Sinapin, soviel bekannt, nur im weißen Senf. Die freie Base ist sehr leicht hydrolysierbar; sie liefert Cholin und die stickstofffreie Sinapinsäure:

$$C_{16}H_{25}NO_6 + H_2O = OH \cdot CH_2 \cdot CH_2N(CH_3)_3OH + C_{11}H_{12}O_5$$

Die Meinung von REMSEN und COALE (2), daß die Sinapinsäure als Butylengallussäure aufzufassen sei, hat sich nicht bestätigt, sondern, wie GADAMER (3) dargetan hat, ist der Paarling des Cholins im Sinapin identisch mit der dem Syringenin:

$$OH \cdot C \begin{cases} C(OCH_3)-CH \\ C(OCH_3)=CH \end{cases} C \cdot CH : CH \cdot CH_2OH$$ zugehörigen Säure

$$OH \cdot C \begin{cases} C(OCH_3)-CH \\ C(OCH_3)=CH \end{cases} C \cdot CH : CH \cdot COOH$$

In der Tat ist es GRAEBE und MARTZ (4) gelungen, vom Pyrogallo-Dimethyläther ausgehend, über den Syringa-Aldehyd die Sinapinsäure synthetisch darzustellen.

$$OH\langle C_6H_3(OCH_3)_2\rangle \rightarrow OH\langle C_6H_2(OCH_3)_2\rangle-COH \rightarrow OH\langle C_6H_2(OCH_3)_2\rangle-CH:CH \cdot COOH$$

Das Sinapin oder der Sinapinsäure-Cholinester wäre demnach:

$$OH\langle C_6H_2(OCH_3)_2\rangle-CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2N(CH_3)_3OH$$

dessen Bisulfat mit p-Oxytoluylsenföl und Traubenzucker im Sinalbin vereinigt gedacht werden muß, wofür GADAMER das Konstitutionsbild

$$C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot N : C \begin{matrix} O \cdot SO_3 \cdot C_{16}H_{24}NO_5 \\ S \cdot C_6H_{11}O_5 \end{matrix}$$ gegeben hat.

Eruca sativa liefert nach HALS und GRAM (5) ein sehr wenig flüchtiges Senföl, welches S- und N-reicher ist als das Allylsenföl.

---

1) H. SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., *22*, 2137 (1889). — 2) J. REMSEN u. R. D. COALE, Ebenda, *17*, Ref. p. 230 (1884). — 3) GADAMER, Arch. Pharm., *235*, 81 (1897); Ber. chem. Ges., *30*, 2330 (1897). — 4) C. GRAEBE u. E. MARTZ, Ebenda, *36*, 1031 (1903). — 5) S. HALS u. J. F. GRAM, Landw. Vers.stat., *70*, 307 (1909).

Die Samen von Cheiranthus cheiri enthalten ein eigentümliches Senfölglucosid, welches durch die Untersuchungen von SCHNEIDER (1) vollständig aufgeklärt worden ist und den Namen Glucocheirolin erhalten hat. Das Glucosid wurde aus 90%igem Alkohol in farblosen Nädelchen vom F 158—160° erhalten und entspricht nach der Elementaranalyse der Formel $C_{11}H_{20}O_{11}NS_3K + H_2O$. Myrosin spaltet es leicht unter Bildung einer schwefelhaltigen Base, welche WAGNER (2) zuerst dargestellt und als Cheirolin benannt hatte. Nach SCHNEIDERS Untersuchungen ist die Konstitution des Glucocheirolins ganz analog den übrigen Sinapiden und läßt sich durch die Formel $CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{O \cdot SO_3K}{S \cdot C_6H_{11}O_5}}$ wiedergeben. Cheirolin, dessen Konstitution als Methylsulfoderivat des n-Propylamins von SCHNEIDER auch durch die Synthese bewiesen worden ist, muß biochemisch als eine sehr bemerkenswerte Substanz angesehen werden, nachdem sonst die Sulfogruppe in organischen Pflanzenstoffen noch nicht beobachtet worden ist.

Das Senfölglucosid aus den Samen von Erysimum nanum compactum (arkansanum) ist nach SCHNEIDER gleichfalls Glucocheirolin. Hingegen ist das Senföl aus den Samen von Erysimum Perowskianum nach SCHNEIDER (3) vom Cheirolin verschieden. Das Erysolin, wie es genannt wurde, ist das nächst höhere Homologon des Cheirolins und als Methylsulfoderivat des n-Butylamins resp. des δ-Thiocarbimidobutyls aufzufassen: $CH_3 \cdot SO_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2 \cdot NCS$.

Die schwefelhaltigen Lauchöle, welche als Alkylsulfide anzusehen sind, stehen unstreitig den Senfölen nahe. WERTHEIM (4) wies bereits 1844 nach, daß junge Pflanzen von Alliaria officinalis in allen Teilen nur Senföl resp. Sinigrin führen und erst später immer mehr der Geruch nach Knoblauchöl hervortritt. Ebenso konstatierte PLESS (5) in Alliaria sowie in Thlaspi arvense Knoblauchöl neben Allylsenföl. In Thlaspi alliaceum dürften ähnliche Verhältnisse wie bei Alliaria noch aufzufinden sein. WERTHEIM sowie GERHARDT und LAURENT (6) machten auch mit der Tatsache bekannt, daß Senföl mit Schwefelkalium im Rohr erhitzt, Allylsulfid, den Hauptbestandteil des Knoblauchöles liefert. Umgekehrt ist es möglich, durch Behandlung von Allylsulfid mit Rhodankalium zum Allylsenföl zu gelangen:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_3H_5}{C_3H_5}{>}S + 2\,KCNS = 2(C_3H_5 \cdot N : CS) + K_2S.$$

An derartige Vorgänge wäre auch bezüglich des Zusammenhanges von Allylsulfid und Allylsenföl im pflanzlichen Stoffwechsel zu denken, zumal das Vorkommen von Rhodanwasserstoffsäure in Cruciferensamen bekannt ist. Auch im Safte von Allium Cepa ist nach KOOPER (7) viel Rhodanwasserstoff vorhanden.

Nach SEMMLER (8) ist im Knoblauchöl 60% Allylsulfid $C_3H_5 \cdot S \cdot C_3H_5$ und 6% Allylpropyldisulfid $C_3H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_3H_7$ enthalten. Die zweit-

1) W. SCHNEIDER, Lieb. Ann., *375*, 207 (1910); Ber. chem. Ges., *41*, 4466 (1908); *42*, 3416 (1909); *45*, 2954 (1912); *46*, 2634 (1913); Verh. Nat.forsch. Ges., 1912, II, *1*, 128; 1913, II, *1*, 298; Ztsch. angew. Chem., *25*, 1998 (1912); Chem.-Ztg., *37*, 1169 (1913). — 2) PH. WAGNER, Ebenda, *32*, 76 (1908). — 3) W. SCHNEIDER u. H. KAUFMANN, Lieb. Ann., *392*, 1 (1912). — 4) TH. WERTHEIM, Ebenda, *51*, 289 (1844); *55*, 297 (1845). — 5) F. PLESS, Ebenda, *58*, 36 (1846). Über Capsella: BLANKSMA, Pharm. Weekbl., *51*, 1383 (1914). — 6) CH. GERHARDT, Journ. prakt. Chem., *35*, 487 (1845). A. LAURENT, Compt. rend., *30*, 126 (1850). Tox. Wirkung: CARLIER u. EVANS, Biochem. Journ., *2*, 325 (1906). — 7) W. KOOPER, Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mittel, *19*, 569 (1910). — 8) F. W. SEMMLER, Arch. Pharm., *231*, 434 (1892).

genannte Verbindung scheint ein Hauptbestandteil des Öles aus Allium Cepa zu sein. Im Knoblauchöl wurde übrigens auch ein Diallyldisulfid und ferner ein Trisulfid $C_3H_5 \cdot S \cdot S \cdot S \cdot C_3H_5$ von charakteristischem Knoblauchgeruche beobachtet. Die Fraktionen des Zwiebelöls geben mit alkoholischen Lösungen von $HgCl_2$, $PtCl_4$, $AuCl_4$ weiße resp. gelbe Niederschläge. Das Öl von Allium ursinum besteht nach SEMMLER (1) aus Vinylsulfid $CH_2 : CH \cdot S \cdot CH : CH_2 \cdot$ und Vinylpolysulfiden. Die schwefelhaltige Verbindung in der Asa foetida hat nach SEMMLER (2) die Formel $C_7H_{14}S_2$, wäre also ein Disulfid. Außerdem wurde die Verbindung $C_{11}H_{20}S_2$ und geringe Mengen der Disulfide $C_8H_{16}S_2$ und $C_{10}H_{18}S_2$ konstatiert, aber kein Allylsulfid. Nach den Feststellungen von VOIGT (3) ist der Sitz der Lauchöle in der Epidermis, in den Leitbündelscheiden, aber nicht in den Milchsaftschläuchen der Alliumarten zu suchen.

Lauchartig riechende Stoffe, die chemisch fast unerforscht sind, kommen auch bei Leguminosen vor. HARTWICH (4) berichtete von schwefelhaltigen stickstofffreien flüchtigen Stoffen aus der Rinde von Scorodophloeus Zenkeri; GOLA (5) beobachtete einen ähnlichen Stoff in den Samen der Acacia Farnesiana, sowie in Wurzeln und Zweigen anderer Acacia-Arten.

Nach ihrem Aufbau sind die Senföle und die mit ihnen zusammenhängenden schwefelhaltigen Substanzen sicher bereits weit veränderte Produkte des Eiweißstoffwechsels. Wie sie in letzter Linie mit dem Cystein zusammenhängen, läßt sich nicht im mindesten klarstellen. Interessant ist das häufig vorkommende Verbundensein mit dreigliedrigen Kohlenstoffketten.

Einundsechzigstes Kapitel: **Purinderivate als Endprodukte des Eiweißstoffwechsels.**

In ähnlicher Weise, wie im Tierreiche Purin- oder Xanthinbasen als wichtige Aufbau- und Spaltungsprodukte der Nucleinsäuren, aber andererseits auch als Abfallsprodukte des Stoffwechsels auftreten, unter welchen letzteren die Harnsäure weit verbreitet im Tierreiche auftritt und in manchen Tierklassen als Hauptendprodukt des Stickstoffkreislaufes im Organismus anzusehen ist, treffen wir im Pflanzenreiche Purinbasen nicht nur als Zellkernbestandteile, sondern auch als Endprodukte des N-Stoffwechsels in den verschiedensten Organen an. Die Zahl der in der letzteren Rolle in Pflanzen vorkommenden Basen ist keine geringe. Die wichtigsten sind die methylierten Xanthine: Monomethylxanthin, Theobromin und Coffein. Dazu kommen Adenin und Hypoxanthin, von denen das letztere übrigens bei Mensch und Hund einen normalen, allerdings in kleiner Menge ausgeschiedenen Harnbestandteil darstellt(6).

Wie E. FISCHER (7) in seinen fundamentalen Arbeiten über die Puringruppe dargelegt hat, lassen sich alle mit der Harnsäure, dem Coffein und

---

1) SEMMLER, Lieb. Ann., *241*, 90 (1887). — 2) SEMMLER, Ber. chem. Ges., *23*, 3530 (1890); *24*, 78 (1891); Arch. Pharm., *229*, 1 (1891). — 3) A. VOIGT, Jahrb. Hamburg. wiss. Anstalt, *6* (1889), Sep. — 4) C. HARTWICH, Chem. Zentr. (1902), II, 146. — 5) G. GOLA, Malpighia, *16*, 368 (1903). — 6) SALOMON, Ztsch. physiol. Chem., *11*, 410 (1887). — 7) E. FISCHER, Synthesen in der Purin- u. Zuckergruppe, Berlin 1903; Ber. chem. Ges., *32*, 436 (1899). Daselbst die zahl-

deren Verwandten in Beziehung stehenden Basen als Derivate des Purins einer anfangs hypothetischen, später wirklich synthetisch dargestellten (1) Base, auffassen. Im Purin

```
    /N : CH
HC      :
         C · NH \
    \    ··       > CH
     N · C · N  /
```

welches zwei Harnstoffreste an eine ungesättigte dreigliedrige Kohlenstoffkette geknüpft enthält, nimmt FISCHER als Kohlenstoffkern den „Purinkern" an, in welchem die C-Atome nachstehende Nummerfolge erhielten:

```
(1) N—(6) C
    |      |
(2) C  (5) C—(7) N
    |      |       \
    |      |        > (8) C.
    |      |       /
(3) N—(4) C—(9) N
```

Die rationelle Benennung der abgeleiteten Basen lautet unter Beifügung deren Formelbilder dann wie folgt:

```
CH3·N—CO
    |  |
   OC  C—N·CH3
    |  ||      \
    |  ||       > CH
CH3·N—C—N     /
```

(1, 3, 7) Trimethyl (2,6) Dioxypurin: Coffein

```
   HN—CO
    |  |
   OC  C—N·CH3
    |  ||      \
    |  ||       > CH
CH3·N—C—N     /
```

(3, 7) Dimethyl (2,6) Dioxypurin: Theobromin

```
CH3·N—CO
    |  |
   OC  C—NH
    |  ||   \
    |  ||    > CH
CH3·N—C—N  /
```

(1, 3) Dimethyl (2,6) Dioxypurin: Theophyllin

```
   HN—CO
    |  |
   OC  C—NH
    |  ||   \
    |  ||    > CH
CH3·N—C—N  /
```

(3) Monomethyl (2,6) Dioxypurin: Methylxanthin

```
HN—CO
 |  |
OC  C—NH
 |  ||   \
 |  ||    > CH
HN—C—N  /
```

(2, 6) Dioxypurin: Xanthin

```
HN—CO
 |  |
HC  C—NH
 || ||   \
 || ||    > CH
 N—C—N  /
```

(6) Oxypurin: Hypoxanthin

---

reichen in den Berichten und Liebigs Annalen erschienenen Arbeiten gesammelt abgedruckt.

1) Purinsynthese zuletzt O. ISAY, Ber. chem. Ges., *39*, 250 (1906). Synthese des in der Natur nicht vorkommenden (1) Methylxanthins: M. ENGELMANN, Ber. chem. Ges., *42*, 177 (1909).

```
HN—CO
 |   |
OC   C—NH
 |   ‖    \
 |   ‖     CO
 |   ‖    /
HN—C—NH
```

(2, 6, 8) Trioxypurin: Harnsäure (im Pflanzenreiche noch nicht nachgewiesen)

```
 N= C·NH2
 |   |
HC   C—NH
 ‖   ‖    \
 ‖   ‖     CH
 ‖   ‖    /
 N—C—N
```

(6) Aminopurin: Adenin

```
      N—CO
      |   |
NH2·C   C—NH
      ‖   ‖    \
      ‖   ‖     CH
      ‖   ‖    /
      N—C—N
```

(2) Amino (6) Oxypurin: Guanin

Purinbasen finden sich vor allem in Pflanzenorganen, welche reichlich Eiweiß bilden und verbrauchen: im Samennährgewebe, in jungen Blättern, in Sproßspitzen, und es werden durch diese Lokalisation Beziehungen zum Eiweißstoffwechsel, besonders aber zum Nucleinstoffwechsel, nahegelegt. Auch auf tierbiochemischem Gebiete hat die Verbindung der Purinbasen mit dem Nucleinsäureumsatz immer mehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Mit Recht hat man ferner in neuerer Zeit das Augenmerk auf die Verbindungen der Purinbasen mit Hexosen und Pentosen sowie mit aromatischen Körpern gelenkt und auch Synthesen nach dieser Richtung mit Erfolg versucht (1).

Das Coffein oder (1, 3, 7) Trimethylxanthin, der wirksame Stoff zahlreicher narkotischer Genußmittel aus dem Pflanzenreiche, hat eine größere Verbreitung bei Pflanzen aus verschiedenen Phanerogamengruppen. Nachdem sich bereits SÉGUIN und BRUGNATELLI (2) bemüht hatten, das wirksame Prinzip des Coffeasamens ausfindig zu machen, gelang es 1820 RUNGE (3) die „Kaffeebase" darzustellen. Im Teeblatt wies OUDRY (4) 1827 das „Thein" als wirksamen Stoff nach, welcher 1838 durch MULDER (5) als mit Coffein identisch erkannt wurde, nachdem bereits BERZELIUS die einschlägige Vermutung geäußert hatte. In den Früchten der Paullinia sorbilis fand MARTIUS (6) das Guaranin, dessen Identität mit Coffein BERTHEMOT und DECHATELUS erkannten (7). STENHOUSE (8) fand das Coffein in den grünen Teilen von Ilex paraguariensis St. Hil., später auch in den Coffeablättern. 1865 entdeckte ATTFIELD (9) reichlichen Coffeingehalt

1) Synthetische Glucoside von Theophyllin, Theobromin und Pyrimidinobasen: E. FISCHER u. B. HELFERICH, Ber. chem. Ges., *47*, 210 (1914). Theophyllinglucosid, Ebenda, *47*, 3193 (1914). HELFERICH u. KÜHLENWEIN, Ebenda, *53*, 17 (1920). Theophyllinrhamnosid: E. FISCHER u. K. v. FODOR, Ebenda, p. 1058. Verkettung von Coffein mit Phenolen: A. BAUMANN, Arb. Pharm. Inst. Berlin, *10*, 127 (1913). — Über das Absorptionsspektrum der Purinbasen im Ultraviolett: CH. DHÉRÉ, Soc. Biol., *60*, 34 (1906). — 2) A. SÉGUIN, Ann. de Chim., *92*, 1 (1814). L. BRUGNATELLI, Ebenda, *95*, 299 (1815) — 3) F. RUNGE, Neueste phytochem. Entdeckungen, Berlin 1820, p. 144; Schweigg. Journ., *31*, 308. PELLETIER, Journ. de Pharm. (2), *12*, 229. C. H. PFAFF, Schweigg. Journ., *61*, 487 (1831). Zusammensetzung des Coffeins: PFAFF, KIEL u. LIEBIG, Ann. Chim. et Phys. (2), *49*, 303 (1832). — 4) OUDRY, Mag. Pharm., *19*, 49. GÜNTHER, Journ. prakt. Chem., *10*, 273 (1837). — 5) G. J. MULDER, Ebenda, *15*, 280 (1838); Pogg. Ann., *43*, 161 (1838). JOBST, Lieb. Ann., *25*, 63. — 6) MARTIUS, Ebenda, *36*, 93. — 7) BERTHEMOT u. DECHATELUS, Journ. de Pharm., *26*, 514; Berzelius Jahresber., *21*, 322 (1842). — 8) STENHOUSE, Lieb. Ann., *45*, 366; *46*, 227 (1843); *89*, 244 (1854). — 9) J. ATTFIELD, Pharm. Journ. (2), *6*, 457 (1865).

in den Samen von Cola acuminata. Neben Theobromin ist eine kleinere Menge von Coffein in den alkaloidhaltigen Teilen von Theobroma Cacao enthalten (1). Von anderen Vorkommnissen ist zu erwähnen, daß Coffein in den Blättern von Ilex Cassine (caroliniana) (2) und vomitoria (3), während bei Ilex Aquifolium, opaca und anderen Arten kein Coffein gefunden worden ist (4). Coffein kommt ferner vor in den Samen von Sterculia platanifolia nach SHIMOYAMA, und angeblich auch in der brasilianischen Nyctaginacee Neea theifera Oerst. In den als Roborans gebräuchlichen Blättern von Catha edulis ist nach PAUL (5) Coffein nicht enthalten; ebenso untersuchten HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN (6) die Blätter der Rubiacee Psathura angustifolia, in denen KOBERT einen coffeinartigen Bestandteil vermutet hatte, erfolglos auf Xanthinbasen. Schließlich dürfte auch die Vermutung, daß Combretum sundaicum coffeinhaltig sei, nicht begründet sein (7). Bemerkenswert ist das von BERTRAND (8) sichergestellte Fehlen von Coffein in den Samen der Coffea Humblotiana sowie dreier anderer madagassischer Coffeaarten, welches zeigt, daß die Verhältnisse des Coffeins im Stoffwechsel ganz nahestehender Arten sehr verschieden liegen können. Thea japonica ist, wie schon STENHOUSE (9) nachgewiesen hat, ebenfalls frei von Coffein.

Coffein sowie das nahestehende Theobromin scheint, wie zuerst KNEBEL, HILGER und LAZARUS (10) hervorgehoben haben, in den Samen von Cola und Theobroma häufig ganz oder teilweise nicht als freie Base vorzukommen, sondern als leicht spaltbare Verbindung mit Zucker und aromatischen Stoffen. Später hat SCHWEITZER (11) aus frischen Colasamen und Theobromasamen ähnliche Verbindungen isoliert und behauptet, daß in diesen Materialien Enzyme vorkommen, welche die erwähnten komplexen Coffeinverbindungen spalten. Als aromatische Paarlinge des Coffeins wurden in diesen Arbeiten gefärbte gerbstoffartige Produkte: Kolarot, Cacaorot angegeben. Doch hat es nach weiteren Arbeiten von GORIS und anderen Forschern (12) den Anschein, als ob das „Kolarot" schon ein sekundäres Oxydationsprodukt wäre. Es soll sich ursprünglich um eine farblose krystallinische Substanz, $C_8H_8O_4$, das Colatin, handeln. Künstlich sind Additionsprodukte des Coffeins mit Pyrogallol und Phloroglucin dargestellt worden (13). Auch das Teearoma wurde auf einen ursprünglich in gluco-

---

1) E. SCHMIDT, Lieb. Ann., *217*, 306; Ber. chem. Ges., *16*, 1383 (1883); Arch. Pharm., *221*, 675 (1883). J. DEKKER, Rec. trav. chim. Pays Bas, *22*, 142 (1903). MARCHADIER u. GOUJOU, Journ. Pharm. et Chim. (7), *20*, 209 (1919). — 2) VENABLE, Just (1888), I, 56. HALE, Ebenda (1893), II, 460; U. S. Agr. Dept. (1893). — 3) POWER u. CHESNUT, Journ. Amer. Soc., *41*, 1307 (1919). — 4) E. SCHMIDT, Ztsch. Naturwiss. (4), *2*, 478 (1883). VENABLE, l. c. — 5) B. H. PAUL, Pharm. Journ., *17*, 1009 (1887). — 6) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Apoth.-Ztg., *15*, 319 (1900). — 7) E. M. HOLMES, ref. MERCK, Jahresber. (1909), p. 90. — Zusammenstellung coffeinhaltiger Pflanzen: A. GORIS u. G. FLUTEAUX, Bull. Sci. Pharm., *17*, 599 (1910). — 8) G. BERTRAND, Compt. rend., *132*, 161 (1901); *141*, 209 (1905). — 9) J. STENHOUSE, Lieb. Ann., *45*, 366 (1843). — 10) KNEBEL, Chem. Zentr. (1891), I, 602. HILGER, Pharm. Ztg., *38*, 511 (1893). Apoth.-Ztg., *7*, 469. W. LAZARUS, Diss. Erlangen (1893); Bot. Zentr., *56*, 296. — 11) C. SCHWEITZER, Pharm. Ztg., *43*, 380 (1898). Fernere Lit.: J. W. T. KNOX u. A. PRESCOTT, Journ. Amer. Chem. Soc., *19*, 63 (1896); *20*, 34 (1897). G. FRANÇOIS, Journ. Pharm. (1897). AL. PREYER, Zentr. Bakt., II, *8*, 715 (1902). Kolarot: L. BERNEGAU, Chem.-Ztg. (1901), p. 861; Ber. pharm. Ges., *8*, 403 (1898). Enzyme: P. CARLES, Apoth.-Ztg., *15*, 690 (1900). FR. B. KILMER, Just (1894), II, 404. — 12) A. GORIS, Compt. rend., *144*, 1162 (1907); Bull. Sci. Pharm., *14*, 576, 645 (1907); Ber. pharm. Ges., *18*, 345 (1908). L. REUTTER, Compt. rend., *156*, 1842 (1913). Nach den letzten Untersuchungen enthält aber der Coffea-Samen das Coffein-Kalisalz der Chlorogensäure: GORTER, Lieb. Ann., *358*, 327 (1907); Arch. f. Pharm., *247*, 436 (1909). FREUDENBERG, Ber. chem. Ges., *53*, 232 (1920). — 13) A. J. ULTÉE, Chem. Weekbl., *7*, 32 (1910). Verkettung mit Phenolen: A. BAUMANN, Arb. Pharm. Inst. Berlin, *10*, 127 (1913).

sidischer Bindung gemeinsam mit Coffein vorhandenen aromatischen Paarling zurückgeführt, der durch Oxydation nach vollzogener Spaltung den Aromakörper liefert (1).

Wie schon STENHOUSE und HEYNSIUS gezeigt haben (2), läßt sich das Coffein selbst aus getrocknetem Material durch Sublimation unzersetzt gewinnen. Man kann diese Probe, wie von mehreren Seiten in neuerer Zeit gezeigt worden ist (3), mit Vorteil zum Nachweise des Coffeins auch bei kleinen Stückchen oder Schnitten aus Untersuchungsmaterial anwenden, indem man dieselben zwischen zwei Uhrschalen erhitzt. MOLISCH (4) benutzte zum mikrochemischen Nachweise des Coffeins Einlegen der Schnitte in 3%ige Goldchloridlösung. Beim Eindunsten der Flüssigkeit schießen am Rande der Tropfen federartige Krystalle des salzsauren Coffein-Golddoppelsalzes an. Zweckmäßig wird man beide Proben zu mikrochemischen Zwecken kombinieren. Störende, in Wasser leicht lösliche Gerbstoffe sind vor der Anstellung der Goldchloridprobe durch Auswaschen zu entfernen.

Die Sublimationstemperatur des Coffeins ist etwa 180°. Heißes Wasser löst 45,5 Teile, siedendes Chloroform 19 Teile Coffein (5); dies sind die besten Lösungsmittel. Wässerige Coffeinlösungen reagieren neutral, doch gehört Coffein wie die anderen Xanthinbasen zu den amphoteren Elektrolyten, und hat den Charakter einer schwachen schwerlöslichen Säure 6). Nur die Doppelverbindungen mit starken Säuren sind beständig. Gut krystallisieren die Verbindungen mit Gold-, Platin- und mit Quecksilberchlorid. Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure in alkalischer Lösung geben durch Reduktion Farbenreaktionen (7). Schon STENHOUSE entdeckte, daß Coffein, wie die Harnsäure, mit Salpetersäure eingedampft und mit NH_3 befeuchtet, die purpurrote Murexidprobe gibt (8). STENHOUSES „Nithrothein" ist Dimethylparabansäure $CO\left\langle\begin{array}{l}N(CH_3) . CO\\ \qquad\qquad\ \ |\\ N(CH_3) . CO\end{array}\right.$ oder Cholestrophan, welche beim Oxydieren von Coffein mit Salpetersäure entsteht. Theobromin gibt ganz analog, wie MALY und HINTEREGGER (9) fanden, Monomethylparabansäure. Man kann die Murexidprobe auch auf nassem Wege anstellen, wenn man nach BURKHARD (10) die Coffein-haltige Probe mit HCl und Kaliumchlorat bis zur Gelbfärbung erwärmt und dann starke Ammoniaklösung hinzufügt. FISCHER (11) zeigte, daß Coffein bei

---

1) Y. KOZAI, Bull. Imp. Centr. Agr. Sta. Japan, *1*, 149 (1907). — 2) H. HEYNSIUS, Journ. prakt. Chem., *49*, 317 (1850). — 3) P. KLEY, ref. Bot. Zentr., *89*, 152 (1902); Rec. trav. chim. Pays Bas (2), *5*, 344 (1901). BEHRENS, Mikrochem. Analyse (1897), *4*, 15. A. NESTLER, Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mittel, *4*, 289 (1901); *5*, 245 (1902); *6*, Heft 9 (1903); Ber. bot. Ges., *19*, 350 (1901); Arch. Chem. u. Mikrosk., 1911, Heft 5. O. TUNMANN, Apoth.-Ztg., *28*, 771 (1913); Pflanzenmikrochemie, Berlin 1913, p. 309; Pharm. Zentralhalle, *54*, 1065 (1913); Pharm. Post 1913; Ebenda, *51*, 305 (1918) (Ammoniak-Chloroform-Verfahren). M. WAGENAAR, Pharm. Weekbl., *51*, 23 (1914). — 4) H. MOLISCH, Histochemie d. pflanzl. Genußmittel, Jena 1891; Mikrochemie der Pflanze, Jena 1913, p. 275. C. HARTWICH u. P. A. DU PASQUIER. Apoth.-Ztg., *24*, 109 (1909). — 5) A. COMAILLE, Ber. chem. Ges., *8*, 1590 (1875). — 6) TH. PAUL, Arch. Pharm., *239*, 49 u. 81 (1901). Doppelsalze mit Alkalien existieren nicht nach G. PALLINI, Atti Acad. Linc. (5), *19*, I, 329 (1910). — 7) G. ARMANI u. J. BARBONI, Soc. Chim. Ital. (1910), p. 48. — 8) Murexid: M. SLIMMER u. J. STIEGLITZ, Amer. Chem. Journ., *31*, 661 (1904). O. PILOTY, Lieb. Ann., *333*, 22 (1904). R. MÖHLAU, Ber. chem. Ges., *37*, 2686 (1904); Journ. prakt. Chem., *73*, 449 (1906). Spektrum: W. N. HARTLEY, Proc. Chem. Soc., *21*, 166 (1905). — 9) R. MALY u. F. HINTEREGGER, Monatsh. Chem., *1*, 138; *2*, 87 u. 126; *3*, 85; Ber. chem. Ges., *14*, 723, 893 (1881). — 10) A. BURKHARD, Schweiz. Woch.schr. Chem. Pharm., *51*, 492 (1914). — 11) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., *14*, 637, 1905 (1881); *15*, 29 (1882); Lieb. Ann., *215*, 253 (1882).

Behandlung mit Chlor, analog wie Harnsäure, Alloxan und Harnstoff liefert, Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff entstehen läßt. Durch Erhitzen der Xanthin-Bleiverbindung mit Methyljodid konnte FISCHER (1) das Xanthin methylieren und zeigen, daß das so erhaltene Trimethylxanthin mit Coffein identisch ist. In einer Reihe weiterer interessanter Synthesen gelang es FISCHER (2), die Konstitution des Coffeins, welche auf spekulativem Wege bereits 1875 durch MEDICUS (3) erschlossen worden war, experimentell zu erweisen. FISCHER (4) ist schließlich auch die stufenweise Abspaltung der Methylgruppen aus Coffein gelungen. Nach KOTAKE (5) findet ein paralleler Abbau von Coffein zu Xanthin im Tierorganismus durch Leberfermentwirkung statt.

Coffein wird stark von Adsorbentien aufgenommen, am meisten durch Tierkohle (6).

Die quantitative Coffeinbestimmung ist bei Gegenwart von kleinen Mengen keineswegs eine leichte Aufgabe (7). Von den außerordentlich zahlreichen Methoden (8), die zur Coffeinbestimmung in Drogen angegeben worden sind, und welche sich meist der Extraktion der Base mittels Chloroform bedienen, sind nach den Untersuchungen von GADAMER und KATZ (9) die von KELLER (10) und BEITTER (11) angegebenen Verfahren die besten. Nach der von KATZ vorgeschlagenen Modifikation des BEITTERschen Verfahrens schüttelt man 10 g Drogenpulver 30 Minuten lang mit 200 g Chloroform und 5 g Ammoniak, filtriert die Lösung durch ein SANDERsches Zigarettenfilter, dunstet 150 g des erhaltenen Filtrates ab, löst den Rückstand in Äther (5 ccm), fügt 20 ccm 0,5%ige HCl hinzu und kocht den Äther auf dem

1) FISCHER, Ber. chem. Ges., *15*, 453 (1882). — 2) FISCHER u. L. ACH, Ebenda, *28*, 3135 (1895); *30*, 549, 564, 3010; *31*, 1980; *32*, 469. Weitere Synthesen: W. TRAUBE, Ebenda, *33*, 3035 (1900). — 3) MEDICUS, Lieb. Ann., *175*, 243 (1875). — 4) E. FISCHER, u. FR. ACH, Ber. chem. Ges., *39*, 423 (1906). Über Allocoffein (Coffeinmethylhydroxyd): H. BILTZ, Ebenda, *43*, 1600 (1910). Apocoffein: BILTZ, Ebenda, p. 1618. — 5) Y. KOTAKE, Ztsch. physiol. Chem., *57*, 378 (1908). — 6) L. ROSENTHALER, Verh. Naturf. Ges., 1906, II, *1*, 210. Nachweismethoden für Coffein: W. AUTENRIETH, Abderhaldens biochem. Arb.meth., *5*, II, 722. Reaktionen: C. REICHARD, Pharm. Zentr. Halle., *46*, 846 (1905). — 7) Vgl. B. L. MURRAY, Journ. Ind. Eng. Chem., *5*, 668 (1913). — 8) Lit. A. COMAILLE, Ber. chem. Ges., *8*, 1590 (1875); CAZENEUVE u. CAILLOL, ref. Ebenda, *10*, 494 (1877); MARKOWNIKOW, Ebenda, *9*, 1312 (1876); LEGRIP u. PETIT, Bull. Soc. Chim., *27*, 290 (1877); PATROUILLARD, Chem. Zentr. (1880), 427; SHIMOYAMA, Just (1885), I, 50; BOCHEFONTAINE, Ebenda; PAUL u. COWNLEY, Pharm. Journ., *17*, 565 (1887); GRANDVAL u. LAJOUX, Chem. Zentr. (1893), II, 166. Das Verfahren nach JUCKENACK u. HILGER, Forsch.ber. über Lebensmitt., *4*, Heft 6 (1897), p. 145 u. 49 hat nach K. LENDRICH u. R. MURDFIELD, Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mittel, *16*, 647 (1908) Fehlerquellen in der Adsorption; FORSTER u. RIECHELMANN, Chem. Zentr. (1897), I, 1259; TASSILY, Bull. Soc. Chim. (3), *17*, 761 (1897); SPENCER, Chem. Zentr. (1897), I, 438; KELLNER, Landw. Vers.stat., *33*, 373 (1887); ALLEN, Chem. Zentr. (1892), II, 917; WARIN, Journ. Pharm. et Chim. (6), *15*, 373 (1902); BALLAND, Ebenda, *20*, 543 (1904); W. A. PUCKNER, Pharm. Review, *23*, 305 (1905); D. JONESCU, Ber. Pharm. Ges., *16*, 130 (1906); K. LENDRICH u. E. NOTTBOHM, Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mittel, *17*, 241; J. BURMANN, Bull. Soc. Chim. (4), *7*, 239 (1910); DESVIGNES, Journ. Pharm. et Chim. (7), *2*, 20 (1910); K. WIMMER, Verh. Naturf. Ges. (1908), II, *1*, 111; G. COSTES, Ann. Chim. anal., *17*, 246 (1912); M. FRANÇOIS, Journ. Pharm. et Chim., *8*, 411 (1913); BLOCH, Schweiz. Woch.schr. f. Chem. u. Pharm., *56*, 329 (1918); FENDLER u. STÜBER, Ztsch. Unt. Nahr.mittel, *28*, 9 (1914); POWER u. CHESNUT, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 1298 (1919). VAUTIER, Mitteil. Lebensmittelunters., *10*, 273 (1920). — 9) J. GADAMER, Apoth.-Ztg. (1898), 678; Arch. Pharm., *237*, 58 (1899). J. KATZ, Verh. Naturf. Ges., 1902, II, *2*, 664; Ber. pharm. Ges., *12*, 250 (1902). F. ADAM, Arch. Chem. u. Mikrosk., *3*, 212 (1911). — 10) C. C. KELLER, Chem. Zentr. (1897), I, 1134. — 11) A. BEITTER, Ber. pharm. Ges., *12*, 339 (1901); Verh. Naturf. Ges. Hamburg, 1901, II, *2*, 626. Ein Sublimierverfahren zur Coffeinbestimmung rührt von PHILIPPE her: Mitteil. Lebensmittelunters. u. Hyg., *6*, 177 (1915); Ebenda, p. 233; *7*, 37 (1916).

Wasserbade ab. Die wässerige Lösung wird nach Erkalten filtriert, Kölbchen und Filter werden mit 0,5%iger HCl nachgewaschen und die vereinigten Lösungen 2 Stunden lang im Extraktionsapparate mit Chloroform ausgezogen. Die Chloroformlösung wird abgedunstet und der Rückstand als Coffein gewogen. Für Paraguaytee (1), wo die anderen Methoden gänzlich versagen, muß eine Modifikation zur Reinigung des Coffeins angebracht werden. Da nicht alle Methoden gleichwertige Ergebnisse liefern, sind auch die in der Literatur vielfach angeführten Zahlen für den Coffeingehalt verschiedener Pflanzenteile und Drogen nicht als unbedingt sicher hinzunehmen. Den Angaben von BEITTER seien folgende Zahlen entnommen:

Coffea arabica	Grüne Samen	1,22 % der Trockensubstanz an Coffein
	Holz	Spuren
	Wurzel	coffeinfrei
	Alte Blätter	1,26 %
	Junge ,,	1,42 %
	Stammrinde	coffeinfrei
	Reife Früchte	1,00 %
	Halbreife ,,	1,30 %
	Junge ,,	1,02 %
Coffea liberica	Junge Blätter	0,52 %
	Halbreife Früchte	0,44 %
	Reife ,,	0,76 %
	Alte Blätter	coffeinfrei
	Stammrinde, Astrinde, Holz und Wurzel coffeinfrei	
Thea chinensis	Reife und unreife Früchte:	Spuren Coffein
	Junge Blätter	2,12 %
	Alte ,,	1,22 %
	In den Wurzeln kein Coffein, in den holzigen Ästen sehr wenig.	
Thea assamica	Junge Blätter	2,48 %
	Alte ,,	1,66 %
Ilex paraguariensis	Getrocknete Blätter	1,28 %
Paullinia sorbilis	Samen:	4,24 %
Cola acuminata	Samen: Gesamtcoffein	1,24 %
	Freies Coffein	1,02 %
	Gebund. ,,	0,22 %

Die Analysen von ROMBURGH und LOHMANN (2) beanspruchen wegen ihrer Anfertigung in den Tropen selbst weitergehendes Interesse. Diese Autoren geben an für:

		% Coff.			% Coff.
Coffea arabica	Junge Blätter	1,6	Coff. liberica	Tegumente d. Sam.	Spur
	Erwachsene ,,	1,1		Junge Blätter	0,9
Coffea arabica	Junge Stengel	0,6		Junge Stengel	1,1
	Alte noch			Rinde	Spur
	grüne Zweige	0,2	Coffea liberica	Petala	0,3
Coffea liberica	Junge Blätter	0,6		Grünes Pericarp	Spur
	Erwachsene ,,	0,0		Unreife Samen	1,2
	Samen	1,3		Rotes Pericarp	Spur
	Wurzelrinde	0,0		Reife Samen	1,3

1) Maté: RAMMSTEDT, Pharm. Zentr.halle, *56*, 29 (1915); Dtsch. med. Woch.schr., *41*, 1573 (1915). In Samen von Ilex paraguariensis fand LENDNER, Schweiz. Apoth.-Ztg., *56*, 565 (1918) 0,17 % Coffein. — 2) P. VAN ROMBURGH u. C. E. F. LOHMANN, Verlag s'Lands Plantentuin, 1896. Vgl. auch CLAUTRIAU, Nature et Signification des Alcaloides végétaux. Bruxelles 1900.

	% Coff.		% Coff.
Thea chinensis Petala	0,8	1. u. 2. Blatt der Knospe	3,4
Grüne Kelchblätter	1,5	5. u. 6. „ „ „	1,5
Grünes Pericarp	0,6	Stengel zwisch. 5. u. 6. Bl.	0,5
Samen	0,0	Haare von jungen Blättern	2,2

Die Samen von Coffea excelsa enthalten nach CHEVALIER (1) 1,89% Coffein. In der Blüte von Thea chinensis fanden PERROT und GORIS (2) 2,10—2,18% Coffein. Analysen von Teeproben aus Indochina und Madagaskar ergaben DYBOWSKI (3) ähnliche Werte wie für Ceylontee, zwischen 2,18 und 3,12%. Für Maté geben BERTRAND und DEVUYST (4) 2% Coffein an.

Hinsichtlich der Samen von Thea sinensis ist die Angelegenheit des Coffeingehaltes noch nicht aufgeklärt. So wie ROMBURGH und LOHMANN fanden auch CLAUTRIAU und SUZUKI (5) im reifen Teesamen kein Alkaloid und sahen dasselbe erst während der Keimung auftreten. Hingegen fanden BOORSMA und NESTLER (6) in dem von ihnen untersuchten Samenmaterial Coffein, und zwar in Cotyledonen und Samenschale. Nach NESTLER ist aber das Samenalkaloid nicht durch direkte Sublimation, sondern erst durch Sublimation des Chloroformextraktes zu gewinnen, ein Verhalten, welches vielleicht durch Bindung des Coffeins durch Produkte der trockenen Destillation zu erklären wäre. In den Achsenteilen von Thea hat man nach NESTLER den Sitz des Alkaloides in der Rinde, nicht im Holze zu suchen. Die Mesophyllzellen enthalten nach dem genannten Autor sicher Coffein und nicht nur die Epidermiszellen, wie SUZUKI angegeben hatte.

Die erste systematische Untersuchung zur Aufklärung der physiologischen Rolle des Coffeins unternahmen KELLNER, MAKINO und OGASAWARA (7) an den Blättern des japanischen Teestrauches. Das Resultat war im allgemeinen, daß junge Blätter relativ am meisten an Thein, wie an Eiweiß und Amiden enthalten, während in alten Blättern nur wenig Coffein und Amid-N gefunden wird. Die erhaltenen Zahlen waren in tabellarischer Übersicht:

	In Prozenten der Trockensubstanz					
	Rohprotein	Coffein	Gesamt-N	Eiweiß-N	Coffein-N	Amid-N
Junge Blätter am 15. Mai	30,64	2,85	4,91	3,44	0,81	0,66
„ „ „ 30. „	24,25	2,80	3,88	2,77	0,79	0,32
„ „ „ 15. Juni	22,83	2,77	3,65	2,73	0,78	0,14
„ „ „ 30. „	21,02	2,59	3,37	2,43	0,73	0,21
„ „ „ 15. Juli	20,06	2,51	3,21	2,31	0,71	0,21
„ „ „ 30. „	19,96	2,30	3,19	2,25	0,65	0,29
„ „ „ 15. Aug.	19,05	2,30	3,05	2,28	0,65	0,12
„ „ „ 30. „	18,58	2,22	2,91	2,19	0,63	0,16
„ „ „ 15. Sept.	18,27	2,05	2,93	2,27	0,59	0,08
„ „ „ 30. „	18,15	2,06	2,91	2,39	0,58	·
„ „ „ 15. Okt.	17,91	1,83	2,87	2,45	0,52	·
„ „ „ 30. „	17,98	1,79	2,88	2,35	0,51	0,02
„ „ „ 15. Nov.	17,70	1,30	2,83	2,30	0,37	0,16
„ „ „ 30. „	17,14	1,00	2,74	2,35	0,28	0,11
Alte Blätter „ 15. Mai	16,56	0,84	2,67	2,43	0,23	0,01

1) A. CHEVALIER, Compt. rend., *140*, 517 (1905). — 2) EM. PERROT u. A. GORIS, Bull. Sci. Pharm., *14*, 392 (1907). — 3) J. DYBOWSKI, Compt. rend. (1908), p. 1433. Javatee mindestens 3%: DEUSS, Chem. Weekbl., *12*, 938 (1915). — 4) G. BERTRAND u. T. DEVUYST, Bull. Sci. Pharm., *17*, 249 (1910). — 5) SUZUKI, Bull. Agr. Coll. Tokyo, *4*, 289, 297 (1901). — 6) BOORSMA, Chem. Zentr. (1891), II, 489. A. NESTLER, Jahresber. Ver. angew. Bot. (1903), p. 54. — 7) O. KELLNER, MAKINO u. OGASAWARA, Landw. Vers.stat., *33*, 370 (1887).

In Prozenten des Gesamtstickstoffes betrug am

der	15. Mai	30. Mai	15. Juni	30. Juni	15. Juli	30. Juli	15. Aug.	30. Aug.	15. Sept.	30. Sept.	15. Okt.	30. Okt.	15. Nov.	30. Nov.	15. Mai
Eiweiß-N	70,1	71,4	74,8	72,2	71,4	70,5	74,7	73,5	77,2	80,1	81,8	81,6	81,2	85,5	91,4
Coffein-N	16,5	20,4	21,4	21,6	22,1	20,4	21,3	21,1	20,1	19,9	18,1	17,7	13,1	10,2	8,6
Amid-N	13,4	8,2	3,8	6,2	6,5	9,1	4,0	5,4	2,7	.	.	0,7	5,7	4,0	.

Von diesen Zahlen hat besonders die letztangeführte Tabelle Interesse, weil sie vor Augen führt, daß die Coffeinproduktion dem Reichtum der Blätter an Amid-N nicht parallel geht. Wenn auch der Coffeingehalt der Blätter mit steigendem Eiweißgehalte wächst, so wird KELLNERS Meinung, daß das Coffein vielleicht eine ähnliche Funktion hat, wie die Amide, durch die gegebenen Zahlen nicht bewiesen. Auch aus den oben mitgeteilten Analysen von ROMBURGH und LOHMANN ergibt sich, daß die eiweißreichsten Organe im allgemeinen am reichsten an Coffein sind. Die Angaben von HECKEL (1), daß bei der Keimung von Coffea und Cola das Coffein der Samen verschwindet und daher als Reservestoff zu betrachten sei, hat CLAUTRIAU bestritten; er fand im Gegenteile bei der Keimung eine Vermehrung des Coffeins. Nach den Erfahrungen von CLAUTRIAU und SUZUKI ist diese Coffeinvermehrung bei Coffea und Theakeimlingen im Dunklen ebenso wie im Lichte zu konstatieren, und verläuft in beiden Fällen ungefähr gleich. Damit stimmen eine Reihe neuerer Angaben von WEEVERS (2) nicht überein. Dieser Forscher fand vielmehr, daß in den Cotyledonen während der Keimung eine Abnahme des Totalgehaltes an Xanthinbasen stattfindet. Indem aber die Zunahme in Stengel, Hypocotyl und Blättchen der Keimlinge verschieden groß sein kann, so ist es sowohl möglich, daß der resultierende Effekt im Coffeingehalte in einer Zunahme als in einer Abnahme des Gesamtcoffeins der Keimlinge besteht. Da WEEVERS die Abnahme an Xanthinbasen in der Keimung bei den eiweißärmsten Samen am stärksten fand (Cola), und bei den eiweißreichsten Samen am wenigsten ausgebildet, so meint er, daß die Xanthinbasen der Samen Material zur Eiweißsynthese abgeben.

So betrug in WEEVERS Versuchen bei Cola-Samen mit 0,53% Eiweiß-N die Abnahme an Xanthinbasen 62,7%, bei Theobroma Cacao mit 1,7% Eiweiß-N in den Cotyledonen 12,5% Abnahme, bei Coffea liberica mit 1,8% Eiweiß-N die Coffeinabnahme in den Cotyledonen 14,7%. Es ist zuzugeben, daß man deswegen das Coffein bis zu einem gewissen Grade als Intermediärprodukt des Stoffwechsels betrachten kann, um so mehr als man weiß, daß Coffein auch im Tierorganismus weiter abgebaut wird. Hingegen ist es durchaus unsicher, inwieweit eine Wiederverwertung der aus dem Coffein entstehenden Produkte im Eiweißstoffwechsel stattfindet. Für eine Veränderung des Coffeins im Stoffwechsel sprechen ferner die Beobachtungen von WEEVERS (3), wonach gelb verfärbte Tee- und Kaffeeblätter, letztere nach Hemileia-Infektion, coffeinfrei werden.

Im übrigen steht aber auch WEEVERS auf dem von CLAUTRIAU eingenommenen Standpunkte, daß Coffein keine direkte Vorstufe zur Eiweißbildung sei, und die physiologischen Beobachtungen durchaus nicht auf eine allgemeine Transportfunktion dieser Substanz hindeuten. In CLAUTRIAUS Versuchen war während zweiwöchentlicher Verdunkelung von Coffea-

---

1) HECKEL, Compt. rend., *110*, 88 (1890). Auch GAUCHER, De la cafeïne, Montpellier (1895). — 2) TH. WEEVERS, Ann. jard. bot. Buitenzorg (2), *6*, 1 (1907); *9*, 18 (1911). — 3) TH. WEEVERS u. C. J. WEEVERS DE GRAAFF, Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Proceed. Sept. 26, 1903.

pflanzen keine Abnahme an Coffein zu beobachten. Hingegen ergab sich bei geringelten Zweigen oberhalb der Ringelwunde eine Verminderung des Coffeingehaltes, bei Thea noch prägnanter als bei Coffea. Geringelte Zweige von Coffea enthielten 32,93% Trockensubstanz und 0,68% Coffein, während normale Zweige 27,77% Trockensubstanz und 0,97% Coffein ergaben. Geringelte Zweige von Thea enthielten 0,86%, nicht geringelte Zweige 1,37% Coffein, während der Gesamt-N 1,94% und der Eiweiß-N 32,5% bei geringelten Zweigen und 2,68% resp. 51,5% bei Kontrollzweigen ausmachte. Auch in jenen Zweigen, denen CLAUTRIAU die jüngsten Spitzen genommen hatte, zeigte sich Verminderung des Coffeingehaltes. Wurden die geringelten Zweige im Dunklen gehalten, so ergab sich im Gegensatze oberhalb der Ringelwunde eine Coffeinvermehrung, die noch ansehnlicher ausfiel, wenn die Assimilationsbehinderung statt durch Verdunkelung durch CO_2-Entziehung bewerkstelligt wurde. Bei allen diesen Versuchen nahm der Eiweiß-N in den geringelten Objekten merklich ab. Ringelungsversuche an Thea sind auch bei WEEVERS einzusehen. Daselbst findet sich ferner ausgeführt, wie sich der Coffeingehalt bei Laubblättern während des Lebensganges und bei abgeschnittenen halbierten Blättern stellt, die verschiedenen Bedingungen, wie Licht- oder CO_2-Mangel, ausgesetzt werden. Die endgültige Abnahme wird überall von einem Überwiegen des Coffeinzerfalles über die Coffeinproduktion herbeigeführt.

Bei der Keimung von Theasamen fand CLAUTRIAU in 10tägigen Lichtkeimlingen den Coffeingehalt mit 0,62%, in den Cotyledonen derselben 0,013%, während Dunkelkeimlinge gleichen Alters 0,77% Coffein, hiervon nur Spuren in den Cotyledonen, aufwiesen. WEEVERS fand gleichfalls bei der Keimung im Licht und Dunkel Coffeinabnahme in den Cotyledonen, im Stengelchen und in den Blättern aber Zunahme; die Wurzeln waren von Anfang an coffeinfrei. Im Dunkeln war die Totalzunahme 0,265 g, im Licht 0,139 g.

Bestimmte Meinungen bezüglich der Entstehungsgeschichte des Coffeins im Organismus lassen sich nicht aufstellen, wenngleich ich es für das Wahrscheinlichste halte, daß die Guanin- oder Adeningruppen im Nuclein über den Weg des Xanthins und durch Methylierung desselben das Material für Coffein, Theobromin und verwandte Stoffe bilden.

Theobromin scheint seltener vorzukommen als Coffein. Es wurde 1841 durch WOSKRESSENSKY (**1**) zuerst in den Cacaosamen nachgewiesen, deren Hauptalkaloid es neben Coffein darstellt. Käufliche Cacaobohnen enthalten 1—2% an Theobromin. „Cacaokeime" nach GRESHOFF (**2**) 1,22% Theobromin und 0,08% Coffein. Theobromin dürfte in den meisten Arten der Gattung Theobroma und in den verschiedensten Organen dieser Pflanzen vorkommen. HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN (**3**) gaben von Colasamen einen geringen Theobromingehalt an. Nach DEKKER (**4**) ist in jungen Colablättern sogar mehr Theobromin als Coffein enthalten. Ob es ZÖLLER und LIEBIG (**5**) mit Theobromin aus Teeblättern zu tun hatten, muß dahingestellt bleiben, da Verwechselungen mit anderen, damals noch nicht bekannten Purinbasen des Theablattes, nicht ausgeschlossen sind. In neuerer Zeit hat jedoch KRÜGER (**6**) die Existenz einer Verbindung von Adenin mit Theobromin im Teeblätterextrakt angegeben.

---

1) A. WOSKRESSENSKY, Journ. prakt. Chem., *23*, 394 (1841); Lieb. Ann., *41*, 125 (1842). K. E. GLASSON, Ebenda, *61*, 335 (1847). — **2**) GRESHOFF, Chem. Zentr. (1906), II, 1208. — **3**) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Journ. Chim. et Pharm. (5), *8*, 177. — **4**) J. DEKKER, Justs botan. Jahresber. (1902), II, 14. — **5**) ZÖLLER u. LIEBIG, Lieb. Ann., *158*, 180 (1871). — **6**) M. KRÜGER, Ztsch. physiol. Chem., *21*, 274 (1895).

Hilger (1) hat auch für das Theobromin im Cacaosamen die Ansicht ausgesprochen, daß es mindestens teilweise in glucosidischer Form gebunden vorliegt. Das native Glucosid soll bei der Spaltung durch verdünnte Säuren sowie durch ein im Samen vorkommendes Enzym, aber auch schon durch kochendes Wasser, in Glucose, „Cacaorot", und ein Gemenge von Coffein und Theobromin zerfallen. Das Glucosid ist nach Hilger in Alkohol und in sehr verdünnten Laugen löslich und durch Säuren aus der alkalischen Lösung fällbar. Schweitzer (2) gab dem Cacaonin oder Cacaoglucosid die Formel $C_{60}H_{86}O_{15}N$; es soll unter Aufnahme von 8 H_2O 1 Äquiv. Cacaorot $C_{17}H_{12}(OH)_{10}$, 6 Moleküle Glucose und 1 Molekül Theobromin bei der Hydrolyse liefern. Die Menge des erhaltenen Coffeins verhielt sich zur Theobrominausbeute nur wie 3:1000. Es ist anzunehmen, daß auch hier das als aromatischer Paarling angegebene Produkt nicht das primär vorhandene ist, sondern das Cacaorot durch sekundäre Oxydation entsteht. Kreutz (3) fand bei der Bestimmung des glucosidisch gebundenen und freien Theobromins im Cacao bis zu 2,52% an dem ersteren und nur 0,75—1,9% an freiem Theobromin.

Die Darstellung des Theobromins aus entfettetem, gepulvertem Cacaosamen kann in analoger Weise mittels Chloroformextraktion erfolgen, wie die Gewinnung des Coffeins. Theobromin ist etwa zu 1% in heißem Chloroform und zu 0,75% in siedendem Wasser löslich, also beträchtlich weniger als Coffein. Mit Silbernitrat und Ammoniak oder Natronlauge läßt Theobromin gallertige Niederschläge entstehen (4). Strecker (5) bewies zuerst, daß Theobromin durch Methylierung in Coffein übergeführt werden kann. R. Fischer (6) zeigte 1882, daß Theobromin bei Oxydation mit feuchtem Chlorgas Monomethylalloxan und Monomethylharnstoff liefert, sowie daß Xanthin bei Methylierung Theobromin ergibt. War damit die Natur des Theobromins als Dimethylxanthin sichergestellt worden, so erbrachte die Fischersche Synthese des Theobromins aus der 3,7-Dimethylharnsäure den ausstehenden Beweis, welche Stellung den Methylgruppen im Konstitutionsschema des Theobromins anzuweisen ist (7).

Auch über die quantitative Bestimmung des Theobromins existiert eine ausgedehnte Literatur, die sich fast ausschließlich auf die Theobrominbestimmung in den Cacaopräparaten des Handels bezieht. Methoden wurden angegeben von Wolfram, Legler, Süss, Beckurts, Eminger, Maupy (8), doch liefern dieselben meist keine reinen Theobrominpräparate. Prochnow (9) fand bei der Untersuchung des Gehaltes an Xanthinbasen in Cacao und Chocolade das Verfahren nach Katz empfehlenswert. Nach Dekker (10)

---

1) A. Hilger, Apoth.-Ztg., *7*, 469 (1892). — 2) C. Schweitzer, Pharm. Ztg., *43*, 380 (1898). — 3) Ad. Kreutz, Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mittel, *16*, 579; *17*, 526 (1908). — 4) G. Gérard, Journ. Pharm. et Chim. (6), *23*, 476 (1906). Reaktionen: C. Reichard, Pharm. Zentr.Halle, *46*, 846 (1905). M. François, Journ. Pharm. et Chim. (6), *7*, 521 (1898). Theobromincalcium: L. Rousseau, Compt. rend., *160*, 363 (1915). Unterscheidung v. Coffein u. Theobromin: Stoup, Amer. Journ. Pharm., *91*, 598 (1919). — 5) Strecker, Lieb. Ann., *118*, 170 (1861). E. Schmidt u. H. Pressler, Ebenda, *217*, 287 (1883). — 6) E. Fischer, Ber. chem. Ges., *15*, 32, 453; Lieb. Ann., *215*, 303, 311 (1882). Pseudotheobromin: W. Schwabe jun., Arch. Pharm., *245*, 398 (1907). — 7) E. Fischer, Ber. chem. Ges., *30*, 1839 (1897). Fischer u. L. Ach, Ebenda, *31*, 1980 (1898). — 8) G. Wolfram, Ztsch. analyt. Chem., *18*, 346 (1879). L. Legler, Ber. chem. Ges., *15*, 2938 (1882). P. Süss, Ztsch. analyt. Chem., *32*, 57 (1893). H. Beckurts, Arch. Pharm., *231*, 687 (1893). A. Eminger, Chem. Zentr. (1896), II, 808. L. Maupy, Journ. Pharm. et Chim. (6), *5*, 329 (1897). Débourdeaux, Ebenda (7), *15*, 306 (1917). Radford u. Brewer, Analyst, *42*, 274 (1917). — 9) A. Prochnow, Arch. Pharm., *247*, 698 (1909). J. Katz, Verh. Naturf. Ges., 1903, II, *1*, 127. — 10) J. Dekker, Rec.

empfiehlt es sich, um reines Theobromin aus Cacaopulver zu gewinnen, 10 g des Materials mit 5 g MgO und 300 Wasser 1 Stunde lang am Rückflußkühler zu kochen, das Filtrat abzudampfen und den Rückstand mit Chloroform auszukochen. Hierbei gewinnt man das begleitende Coffein mit. Vom Coffein läßt sich das Theobromin trennen, indem man nach EMINGER mittels Tetrachlorkohlenstoff, in welchem Theobromin unlöslich ist, oder nach DEKKER mit dem gleichen Ergebnis durch Benzol, das Coffein extrahiert. 50 ccm Benzol lösen höchstens 0,5 mg Theobromin mit auf. EMINGER fand in verschiedenen Handelssorten von Cacaosamen 0,05—0,36% Coffein und 1,05—2,07% Theobromin. Die Würzelchen des Keimlings enthalten nach HÄUSSLER (1) 1,88% Theobromin und 0,21% Coffein. Aus Cacaoschalen gewann DEKKER 0,58% reines Theobromin. Andere Xanthinbasen als die beiden genannten wurden trotz Verarbeitung sehr großer Materialmengen nicht aus Cacaosamen isoliert.

Die Physiologie des Theobromins bietet wohl ganz analoge Verhältnisse wie das Coffein. In den zitierten Studien von WEEVERS finden sich Angaben über Theobromin in Blättern von Theobroma Cacao und Cola acuminata. Junge Blätter führen diese Alkaloide reichlich; alte Blätter enthalten bei Theobroma nur Spuren, bei Cola gar kein Theobromin oder Coffein. Ähnliche Ergebnisse erzielte auch DEKKER (2). Nach den Bestimmungen dieses Forschers enthalten die jüngsten Blätter von Theobroma Cacao 0,55% Theobromin, mittelalte Blätter etwa halb so viel, alte Blätter nur Spuren. Junge Blätter von Cola enthalten nach DEKKER 0,15% Xanthinbasen, und zwar 0,049% Coffein und 0,101% Theobromin. Alte Colablätter sind alkaloidfrei.

Das Theophyllin oder 1,3-Dimethylxanthin ist bisher nur aus den Blättern von Thea sinensis bekannt, aus welchen es KOSSEL (3), der Entdecker dieser Base, 1888 zuerst darstellte. KOSSEL gewann das Theophyllin mit dem dasselbe in den Teeblättern begleitenden Xanthin aus der Fällung des wässerigen Blätterextraktes mit ammoniakalischer Silberlösung. Wenn man den Niederschlag mit warmer Salpetersäure behandelt, so geht Xanthin mit Theophyllin in Lösung und beide können durch Übersättigen mit Ammoniak und nochmaligem $AgNO_3$-Zusatz gefällt werden. Vom Xanthin ist das Theophyllin durch seine größere Löslichkeit zu scheiden. Wie Theobromin gibt Theophyllin, mit Jodmethyl behandelt, Coffein. Bei der Oxydation mit Chlor liefert es aber nicht Monomethylalloxan, sondern Tetramethylalloxantin, muß also beide Methylgruppen im Alloxankern enthalten. FISCHER und ACH (4) bewiesen die Richtigkeit der von KOSSEL aufgestellten Konstitutionsformel durch die Synthese des Theophyllins aus 1,3-Dimethylharnsäure.

ALBANESE (5) hat den Nachweis geführt, daß in allen coffeinhaltigen Drogen (mit Ausnahme von Cacao) das Coffein von einer kleinen Menge von Monomethylxanthin begleitet wird, und zwar handelt es sich um dasselbe 3-Methylxanthin, welches man als wichtiges intermediäres Abbau-

---

Trav. chim. Pays Bas, *22*, 142 (1903); Chem. Zentr. (1902), II, 1217; (1903), I, 62. Schweiz. Woch.schr. Chem. Pharm. (1902). FROMME, Apoth.-Ztg., *18*, 593 (1903).

1) HÄUSSLER, Arch. Pharm., *252*, 82 (1914). — 2) J. DEKKER, Justs Jahresber. (1902), II, 14. — 3) A. KOSSEL, Ber. chem. Ges., *21*, 2164 (1888); Ztsch. physiol. Chem., *13*, 298 (1888). — 4) E. FISCHER u. L. ACH, Ber. chem. Ges., *28*, 3135 (1895). Reduktion von Theophyllin zu Paraxanthin: J. TAFEL u. J. DODT, Ebenda, *40*, 3752 (1907). Alkylderivate: W. SCHWABE jun., Arch. Pharm., *245*, 312. Abbau: BILTZ u. STRUFE, Lieb. Ann., *404*, 137 (1914). — 5) M. ALBANESE, Biochem. Zentr. (1903), Ref. Nr. 228.

produkt des Coffeins im Tierorganismus kennt (**1**). Zum Nachweis dieser Base benutzte ALBANESE die Eigenschaft derselben eine schwerlösliche Verbindung mit Baryt einzugehen. Das 3-Methylxanthin war schon früher durch FISCHER und ACH (**2**) synthetisch dargestellt worden. Es geht durch Methylierung in Theophyllin über. Vielleicht ist dieser Stoff in der Pflanze die gesuchte Vorstufe bei der Bildung von Theophyllin und Coffein; es wäre zu erforschen, ob künstlich Coffeinbildung bei der Einverleibung von Methylxanthin hervorgerufen wird. Die beiden anderen Methylxanthine, das 1-Methylxanthin und das als Heteroxanthin benannte 7-Methylxanthin, kommen im menschlichen Harn vor (**3**). Als Pflanzenprodukte sind sie noch nicht beobachtet.

Auch Xanthin ist im Teeextrakt nachgewiesen worden, und zwar durch BAGINSKY und durch KOSSEL (**4**). Nativ ist im Teeblätterextrakte nach KOSSEL (**5**) ferner Adenin vorhanden; KRÜGER hat die Darstellung dieser Base aus Tee eingehend behandelt (**6**). Danach soll Adenin in den Blättern von Thea als Theobrominverbindung vorgebildet sein. Über die von KRÜGER angegebene, dem Episarkin von BALKE (**7**) ähnliche Base aus Teeblättern von der Zusammensetzung $C_4H_6N_3O$ ist später keine Bestätigung geliefert worden. Bezüglich des gleichfalls aus Tee isolierbaren Hypoxanthins erkannte schon KRÜGER, daß es nativ nicht vorgebildet ist, sondern während der Behandlung des Adenins mit Salpetersäure aus diesem entsteht. Für die Bildung von Xanthin und Hypoxanthin kommt außerdem, wie an anderer Stelle näher ausgeführt, die oxydative Entstehung aus den aus Nucleinsäuren abzuspaltenden Basen Guanin und Adenin unter Vermittelung von Enzymen unter Ammoniakabspaltung in Betracht. Ganz ausgeschlossen ist es nicht, daß selbst die Harnsäure, die man bisher aus dem Pflanzenreiche nicht kennt, in der Pflanze aufzufinden ist, oder wenigstens unter bestimmten Bedingungen im Stoffwechsel der Pflanze entstehen kann.

Das von PALLADINO (**8**) aus Kaffeesamen beschriebene Alkaloid Coffearin wurde durch GORTER mit Trigonellin, dem Methylbetain der Nicotinsäure, identifiziert (**9**). Wahrscheinlich hängt das in den Röstprodukten des Kaffees von MONARI und SCOCCIANTI (**10**) aufgefundene Pyridin mit dem Trigonellin zusammen.

Aus der Guarana, dem Fruchtmus von Paullinia sorbilis, gewann NIERENSTEIN (**11**) ein Präparat, das er als β-Guarinin mit der Zusammensetzung $C_{40}H_{47}O_{21}N_4$ beschrieb und von dem er hervorhebt, daß es nicht zu den Purinderivaten gehört. Es ist unbekannt, ob dieser Stoff zu den komplexen Glucosiden der Purinbasen mit aromatischen Paarlingen gehören kann oder nicht.

Von dem durch RITTHAUSEN (**12**) im Samen der Vicia sativa entdeckten

---

1) Vgl. ALBANESE, Ber. chem. Ges., *32*, 2280 (1899). M. KRÜGER u. P. SCHMIDT, Ebenda, 2677. KRÜGER, Ebenda, 2818 u. 3336. ALBANESE, Biochem. Zentr., *2*, Ref. 1288 (1904). — **2**) E. FISCHER u. ACH, Ber. chem. Ges., *31*, 1896. — **3**) Vgl. KRÜGER u. SALOMON, Ztsch. physiol. Chem., *21*, 169 (1895); *24*, 380; *26*, 367; Ber. chem. Ges., *33*, 3665 (1900). — **4**) A. BAGINSKY, Ztsch. physiol. Chem., *8*, 395 (1884). KOSSEL, Ebenda, *13*, 298 (1888). — **5**) KOSSEL, Ber. chem. Ges., *18*, 1928. G. BRUHNS, Ztsch. physiol. Chem., *14*, 533 (1890). — **6**) M. KRÜGER, Ebenda, *21*, 274 (1895). — **7**) BALKE, Journ. prakt. Chem., *47*, 544 (1893). — **8**) P. PALLADINO, Chem. Zentr. (1893), II, 721; (1894), I, 1155; (1895), I, 884. L. GRAF, Ebenda (1904), II, 837. — **9**) K. GORTER, Bull. Dept. Agr. Indes Néerl., Nr. 33 (1910). — **10**) A. MONARI u. L. SCOCCIANTI, Chem. Zentr. (1895), I, 750. — **11**) M. NIERENSTEIN, Arch. trop. med. and parasit., *15*, 115 (1910). — **12**) H. RITTHAUSEN, Ber. chem. Ges., *9*, 301 (1876); *29*, 2108 (1896); Journ. prakt. Chem., *24*, 202 (1881); *59*, 482 (1899). E. SCHULZE, Ztsch. physiol. Chem., *17*, 193 (1892).

Vicin wurde durch den Entdecker selbst bereits die Ähnlichkeit mit den Harnsäurederivaten hervorgehoben. Vicin wurde noch in Vicia Faba, durch LIPPMANN (1), ferner im Rübensafte gefunden. RITTHAUSEN stellte es aus Wickensamen durch Extraktion des Materials mit verdünnter Salzsäure und Bereitung der Quecksilberverbindung dar. Fast rein erhält man Vicin, wenn man das mittels schwefelsäurehaltigem Wasser hergestellte Samenextrakt mit Kalkmilch sättigt, das Filtrat hiervon einengt und den Rückstand mit Alkohol auskocht. Vicin bildet in Wasser schwerlösliche Nadeln, die bei 180° schmelzen. An die Stelle der von RITTHAUSEN angegebenen Formel $C_8H_{16}O_6N_3$ wäre nach WINTERSTEIN (2) die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_7N_4$ anzunehmen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt Vicin unter Abspaltung von Zucker, nachgewiesenermaßen Glucose (3) und dem ein schwerlösliches Sulfat bildenden Divicin. Letzteres reduziert Silber- und Quecksilbersalzlösungen, soll mit Salpetersäure erhitzt Allantoin liefern, in der Kalischmelze Blausäure. RITTHAUSEN gab dem Divicin die Formel $C_4H_7O_2N_4$. JOHNSON (4) erkannte, daß diese Substanz zu den Pyrimidinderivaten gehört. Daß es, wie JOHNSON annahm, als 4,5-Diaminouracil aufzufassen ist, ist nach E. FISCHER nicht möglich. Eher könnte, wie LEVENE (5) ausführte, das Divicin die Konstitution eines 4,6-Dioxy-, 2,5-Diaminopyridins $C_4H_6O_2N_4$ oder

```
NH2 · CH . CO · NH
       ·         ·
      CO ·  N : C · NH2
```

haben.

Das Vicin begleitet, wie RITTHAUSEN (6) gleichfalls fand, ein weiterer N-haltiger Bestandteil, das Convicin. Man erhält dasselbe in den Mutterlaugen des Vicins, von dem es sich durch seine geringe Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure unterscheidet. Convicin ist leicht löslich in KOH, durch $HgNO_3$ fällbar; es liefert nach RITTHAUSEN beim Kochen mit verdünnten Säuren Glucose und Alloxantin. Das Alloxantin $C_8H_4N_4O_6$, welches sowohl aus Dialursäure

```
HN—CO
|    |
OC   CH(OH)
|    |
HN—CO
```

als aus Alloxan

```
HN—CO
|    |
OC   CO
|    |
HN—CO
```

durch Kondensation zweier Pyrimidinringe erhalten wird, ist in diesem Falle offenbar sekundär aus einer bisher nicht erkannten Pyrimidinbase hervorgegangen.

Divicin gibt so wie Alloxan und Alloxantin mit Eisenchlorid und Ammoniak eine blaue Reaktion. Von Vicin wurde 0,3%, von Convicin 0,01% Ausbeute aus Wickensamen erhalten. SCHULZE nahm an, daß das Vicin bei der Keimung zersetzt werde, da es sich in Keimlingen in geringerer Menge findet.

---

1) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., *29*, 2653 (1896). — 2) E. WINTERSTEIN, Ztsch. physiol. Chem., *105*, 258 (1919). — 3) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., *47*, 2611 (1914). WINTERSTEIN, l. c. — 4) TR. B. JOHNSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 337, 545 (1914). — 5) LEVENE u. SENIOR, Journ. Biol. Chem., *18*, 305 (1914); *25*, 607 (1916). — 6) RITTHAUSEN, Journ. prakt. Chem., *24*, 218 (1881); *59*, 487 (1899); *29*, 359 (1884); Ber. chem. Ges., *29*, 894 u. 2106 (1896).

Zweiundsechzigstes Kapitel: **Blausäureliefernde Glucoside (Nitrilglucoside) oder Cyanhydringlucoside.**

Stoffe, welche unter der Einwirkung hydrolytisch wirkender Agentien Cyanwasserstoff abspalten, sind im Pflanzenreiche, besonders bei den Blütenpflanzen, in weiter Verbreitung nachgewiesen (**1**). Unter diesen Substanzen ist das 1837 durch LIEBIG und WÖHLER (**2**) erschöpfend aufgeklärte Amygdalin der Rosaceen der am längsten bekannte Typus, dem sich eine größere Zahl verwandter Glucoside angereiht haben. Freie Blausäure kommt meist nur in sehr geringer Menge in der Pflanze vor; überall handelt es sich um enzymatische Abspaltung derselben bei der Präparation unter dem Einfluß von Enzymen vom Typus des Mandelemulsins, von welchem LIEBIG und WÖHLER nachweisen konnten, daß es das Amygdalin in Glucose, Blausäure und Benzaldehyd spaltet. Aus dem Samen von bitteren Mandeln, Pfirsich, Aprikosen usw. stellten bereits SCHRADER und VAUQUELIN (**3**) Blausäure dar; BERGEMANN (**4**) später auch aus der Rinde von Prunus Padus. 1830 wurde durch ROBIQUET und BOURTON-CHARLAND (**5**) das krystallisierte Amygdalin aus bitteren Mandeln abgeschieden, und an diese Darstellung knüpft sich die denkwürdige Untersuchung über das als „Benzoyl" bezeichnete Radikal des Bittermandelöls durch LIEBIG und WÖHLER 1833 (**6**). Aus dem für die Entwicklung der organischen Chemie so bedeutungsvoll gewordenen Amygdalin stellte später WINCKLER (**7**) die Mandelsäure dar.

Schon WICKE (**8**) fand das leicht krystallisiert zu erhaltene Amygdalin weit verbreitet in den Samen der Pomaceen und Prunaceen: Malus, Sorbus, Amelanchier, Cotoneaster, Crataegus, Cydonia, Eriobotrya, Prunus. Nur in den Samen der Birne scheint es bis auf Spuren vermindert, und wie bekannt, ist Amygdalin auch in der süßen Varietät der Mandel nur in sehr kleiner Menge zugegen. In Rinden und Blättern ist häufig viel Amygdalin vorhanden. So bei Prunus virginiana, Laurocerasus und Photinia (Heteromeles) arbutifolia (**9**). Es ist sehr fraglich, ob das Glucosid außerhalb der Familie der Rosaceen überhaupt vorkommt. Zur Darstellung des Amygdalins kocht man das entfettete Material mit Alkohol aus, und fällt das Amygdalin durch Ätherzusatz. Man krystallisiert aus heißem Wasser um. Aufzuklären bleibt noch das „amorphe Amygdalin" von WINCKLER (**10**) aus der Rinde von Prunus Padus, das später durch LEHMANN (**11**) als eine Verbindung von Amygdalin und Amygdalinsäure angesprochen und Laurocerasin benannt wurde. Die letzten Untersuchungen von JONCK (**12**) über

---

1) Vgl. E. BOURQUELOT, Journ. Pharm. et Chim. (6), *29*, 576 (1909). G. GOLA, Suppl. Ann. all' Encicloped. di Chim., *23* (1907). A. JORISSEN, Bull. Soc. Chim. Belg. (1913), p. 199, 1202. A. PAGNIELLO, L'acido cianidrico e particolarmente la sua funzione etc. Venezia 1912. — **2**) F. WÖHLER u. LIEBIG, Lieb. Ann., *22*, 1 (1835); Ann. Chim. et Phys. (2), *64*, 185 (1837). — **3**) VAUQUELIN, Ann. de Chim., *45*, 206 (1803). — **4**) BERGEMANN, Ebenda, *83*, 215 (1812). — **5**) ROBIQUET u. BOUTRON-CHARLAND, Ann. Chim. et Phys. (2), *44*, 352 (1830); Pogg. Ann., *20*, 494 (1830). — **6**) LIEBIG u. WÖHLER, Schweigg. Journ., *67*, 159 (1833). — **7**) F. C. WINCKLER, Pogg. Ann., *41*, 375 (1837). LIEBIG, Ebenda, p. 384. — **8**) W. WICKE, Lieb. Ann., *79*, 79 (1851); *81*, 241 (1852). — **9**) SCHIMMEL, Bericht (1890), p. 48. LUSTIG, Justs Jahresber. (1882), I, 110. Ausführliche Angaben über die Verbreitung von CNH bei Rosaceen bei L. GUIGNARD, Compt. rend., *143*, 451; Bull. Sci. Pharm., *13*, 525 (1906). — **10**) WINCKLER, Buchners Repert., *25*, 360 (1842). — **11**) LEHMANN, Just (1874), II, 823. — **12**) K. JONCK, Arch. Pharm., *243*, 421 (1905).

das amorphe Glucosid von Padus haben gleichfalls zu keinem entscheidenden Ergebnis geführt. Junge Zweige von Prunus Padus führen nach HÉRISSEY das später zu erwähnende Prunasin (1). Angaben über Verbreitung des Amygdalins hat ROSENTHALER (2) zusammengestellt. Nach HUBER (3) bewegen sich die Zahlen für den Amygdalingehalt bei Apfelsamen zwischen 0,62—1,38%, Samen von Holzapfel und von sauren Sorten enthalten am meisten. Pflaumensamen lieferten 0,3%, nach KASSNER (4) jedoch 1,82%; Aprikosensamen sehr wenig, und bei kultivierten Birnensorten sinkt der Gehalt an Amygdalin auf 0,0025%. Entölte Samen von Sorbus aucuparia lieferten pro 10 g 7,29 mg CNH (5). Eriobotrya japonica enthält im Samen nach HÉRISSEY (6) 1,0—1,1% Amygdalin. Bei der bitteren Mandel fand PLATO (7) während der Reifung die Menge an freier CNH abnehmend und die Glucosidmenge zunehmend, während bei den süßen Sorten der Gesamt-CNH-Gehalt proportional der Reifung fällt. Im reifen Samen der Pomaceen und Prunaceen kann nach LEHMANN der Amygdalingehalt bis 2,5% ansteigen.

Bezüglich der Konstitution des Amygdalins steht fest, daß es sich um ein Diglucosid von l-Mandelsäurenitril (d-Benzaldehydcyanhydrin) handelt. Die Annahme von E. FISCHER (8), daß die Glucosereste in maltoseartiger Bindung stehen, läßt sich schon deshalb nicht aufrecht halten, weil Mandelenzym auf Maltose ohne Wirkung ist, während es leicht aus Amygdalin Traubenzucker bildet (9). Hingegen fand GIAJA (10), daß das Ferment aus Schneckenverdauungssaft Amygdalin unter Bildung einer nicht reduzierenden Biose spaltet. Diese noch unbekannte Biose wäre nach BERTRAND (11) als Amygdalose zu bezeichnen. Im Mandelferment muß also ein Enzym vorhanden sein, welches diese Biose spaltet. Es ist zweckmäßig, mit den französischen Autoren dieses Enzym als Amygdalase zu bezeichnen, während das Enzym, welches Amygdalin unter Abspaltung der intakten Biose angreift, Amygdalinase heißen müßte. Wie FISCHERS bekannte Entdeckung zeigte, wirkt andererseits Hefeenzym (12) auf Amygdalin unter Abspaltung von Traubenzucker ein, also gerade auf die Bindung in der Amygdalose, während als zweites Spaltungsstück Mandelsäurenitrilglucosid bleibt, welches in der Literatur als „FISCHERsches Glucosid“ oder, seit man sein natürliches Vorkommen in Rosaceen kennt, als Prunasin bezeichnet wird.

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_{17}NO_6 \text{ (Prunasin).}$$

Hefe enthält somit nur Amygdalase, aber keine Amygdalinase. Wird Amygdalin durch Alkalien aufgespalten, so erhält man durch Verseifung der Nitrilgruppe das Ammoniaksalz der Amygdalinsäure. Die letztere

---

1) H. HÉRISSEY, Journ. Pharm. et Chim. (6), *26*, 194. — 2) L. ROSENTHALER, Arch. Pharm., *250*, 298 (1912). — 3) P. HUBER, Landw. Vers.stat., *75*, 443 u. 462 (1911). — 4) KASSNER u. ECKELMANN, Arch. Pharm., *252*, 402 (1914). — 5) L. VAN ITALLIE u. NIEUWLAND, Arch. Pharm., *244*, 164 (1906). Auch A. OTTO, Pharm. Weekbl., *42*, 489 (1905). — 6) H. HÉRISSEY, Journ. Pharm. et Chim. (6), *24*, 350 (1906); Soc. Biol., *61*, 98 (1906). W. G. BOORSMA, Bull. Instit. Buitenzorg, *21* (1904). M. SOAVE, Staz. Sper. Agr. Ital., *39*, 428 (1906). — 7) G. DE PLATO, Staz. Sper. Agr. Ital., *44*, 449 (1911). Über Mandeln auch G. VELARDI, Boll. Chim. Farm., *45*, 65 (1906). — 8) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., *28*, 1508 (1895). — 9) Vgl. L. ROSENTHALER, Arch. Pharm., *245*, 684 (1908). S. J. M. AULD, Proc. Chem. Soc., *23*, 72 (1907). — 10) J. GIAJA, Compt. rend., *150*, 793 (1910); Soc. Biol., *69*, 285 (1910); *71*, 509 (1911). Ebenda, *82*, 1196 (1919). — 11) G. BERTRAND u. A. COMPTON, Ann. Inst. Pasteur, *26*, 161 (1912); Compt. rend., *159*, 434 (1914). — 12) Über Hefe-Amygdalase vgl. auch A. BAU, Biochem. Ztsch., *80*, 159 (1917); Woch.schr. Brau., *34*, 29 (1917).

ist das Diglucosid der l-Mandelsäure selbst, oder der l-Phenylglykoläuser: $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot COOH$. Bei der Spaltung durch stärkere Säuren geht die Spaltung denselben Weg, nur wird die Amygdalinsäure weiter zerlegt, so daß l-Mandelsäure, Ammoniak und d-Glucose als Produkte erscheinen. Auch die Art der Säure bestimmt, wie weit dieser stufenweise Abbau geht (1).

Kleine Alkalimengen racemisieren das natürliche Amygdalin sehr leicht (2). Das Iso-Amygdalin von DAKIN (3) ist ein solches durch Barytbehandlung erhaltenes Produkt. Daraus kann man, wie TUTIN (4) zeigte, das dem natürlichen l-Amygdalin stereoisomere Diglucosid Neo-Amygdalin oder d-Amygdalin darstellen. Weil die Hefeamygdalase aus dem r-Amygdalin (Iso-Amygdalin) das Monoglucosid Prulaurasin, aus dem d-Amygdalin Sambunigrin bildet, kann man diese, dem natürlichen l-Amygdalin optisch isomeren Diglucoside mit BOURQUELOT (5) auch als Glucoprulaurasin und Glucosambunigrin bezeichnen. Das natürliche l-Amygdalin wäre dementsprechend synonym mit Glucoprunasin.

Bei Reduktion mit Zink und HCl liefert Amygdalin Phenyläthylamin, das auch durch CO_2-Abspaltung aus Phenylalanin entsteht.

Mandelemulsin stellt nach dem derzeitigen Stande der Kenntnis ein kompliziertes Enzymgemenge dar. Einmal ist seine Wirkung auf Milchzucker nach BOURQUELOT (6) einer besonderen Lactase zuzuschreiben, die Amygdalin nicht angreift. Weiter muß darin Amygdalase vorkommen, welche Amygdalin in Glucose und Prunasin zerlegt. Die Amygdalinase spaltet Amygdalin in l-Mandelsäurenitril (d-Benzaldehydcyanhydrin) und Amygdalose. Das Mandelsäurenitril wird durch die von ROSENTHALER (7) unterschiedene d-Oxynitrilase (früher als δ-Emulsin bezeichnet) in CNH und $C_6H_5 \cdot COH$ gespalten. Mandelenzym greift zwar verschiedene andere Oxynitrile an, nicht aber d-Mandelsäurenitril (l-Benzaldehydcyanhydrin). Aus d, l-Amygdalin läßt sich daher mittels Mandelenzym sowie mittels der meisten anderen Emulsinpräparate d-Mandelsäurenitril unzersetzt gewinnen. Nur in Taractogenos Blumei Hook. fand ROSENTHALER (8) ein Enzym, welches d-Mandelsäurenitril spaltet. Wird Mandelenzym 10 Stunden lang auf 60—65° erhitzt, so verliert es wohl die Fähigkeit Amygdalin anzugreifen, spaltet aber noch immer l-Mandelsäurenitril. Spaltbar sind durch Mandelenzym auch Acetaldehydcyanhydrin und Zimtaldehydcyanhydrin (9). ROSENTHALER (10) gibt ferner an, daß dem Mandelenzym synthetische Wirkungen auf ein Ge-

1) J. W. WALKER u. V. K. KRIEBLE, Journ. chem. Soc., *95*, 1369 (1909). R. J. CALDWELL u. COURTAULD, Proc. Chem. Soc., *23*, 71 (1907). Glucoside der Mandelsäuren: KARRER, NÄGELI u. WEIDMANN, Helv. Chim. Act., *2*, 425 (1919). — 2) r-Amygdalin: J. W. WALKER u. V. K. KRIEBLE, Journ. Chem. Soc., *95*, 1437 (1909). KRIEBLE, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 716 (1912). Katalyt. Racemisierung v. Mandelsäureäthylester: Mc KENZIE u. WREN, Journ. Chem. Soc., *115*, 602 (1919). — 3) DAKIN, Journ. Chem. Soc., *85*, 1512 (1904). — 4) FR. TUTIN, Ebenda, *95*, 663 (1909). — 5) BOURQUELOT, Journ. pharm. et chim. (7), *17*, 359 (1918). — 6) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Soc. Biol., *55*, 219 (1903). POTTEVIN, Ann. Inst. Pasteur, *17*, 31 (1903). ARMSTRONG u. HORTON, Proc. Roy. Soc., *80*, B, 321 (1908). A. BRACHIN, Journ. Pharm. et Chim., *20*, 300 (1904). — 7) L. ROSENTHALER, Arch. Pharm., *251*, 85 (1913); *246*, 365 u. 710 (1908); *248*, 105 u. 534 (1910). K. FEIST, Ebenda, *246*, 206 (1908); Ebenda, 509; *247*, 542 (1909). — 8) ROSENTHALER, Arch. Pharm., *251*, 56 (1913). E. VENTH, Dissert. Straßburg (1912). V. K. KRIEBLE, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 1643 (1913). — 9) K. FEIST, Arch. Pharm., *248*, 101 (1910). — 10) L. ROSENTHALER, Biochem. Ztsch., *50*, 486 (1913). S. J. M. AULD, Journ. chem. Soc., *95*, 927 (1909). ROSENTHALER, Biochem. Ztsch., *28*, 408 (1910). ED. SCHAER, Verh. Schweiz. Nat.forsch. Ges. Solothurn (1911), I, 245. KRIEBLE, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 2205 (1915) bestätigte ROSENTHALERS Ansichten nicht.

misch von CNH und Aldehyd zukommen; diese Wirkung scheint oft energischer als die Spaltung. Ob diese Wirkung einem besonderen Enzym zukommt, einer „Oxynitrilese" (früher als σ-Emulsin bezeichnet), wie der genannte Forscher meint, muß noch dahingestellt bleiben. Da man bei der Spaltung von Mandelsäurenitrilglucosid durch Mandelenzym eine Glucose erhält, deren Rechtsdrehung auf Zusatz von NH_3 rasch zunimmt, hingegen aus Amygdalin eine Glucose von praktisch konstantem Drehungsvermögen abgespalten wird, so findet es AULD (1) wahrscheinlich, daß die Biose im Amygdalin ein α-,β-Disaccharid ist, und somit β-Glucose in der Konfiguration von Amygdalin anzunehmen ist.

Fermente, die Amygdalin unter Bildung freier Blausäuren spalten, sind im Pflanzenreiche sehr verbreitet. Das Mandelenzym, welches WÖHLER und LIEBIG, die es zuerst darstellten, als Emulsin bezeichneten, ROBIQUET (2) als Synaptase benannte, wurde sodann von THOMSON und RICHARDSON sowie von ORTLOFF näher untersucht (3). Wir wissen von seiner Natur nicht mehr, als von anderen Enzymen. Durch Anwendung von Trypsinbehandlung ist es OHTA (4) gelungen, ein praktisch eiweißfreies Emulsinpräparat zu erhalten. Es wirkte dann nur mehr auf Amygdalin und Salicin ein. Daher ist es möglich, daß die Wirkungen von Emulsinpräparaten auf Arbutin, Coniferin, Populin und andere natürliche Glucoside von anderen Fermenten als von der eigentlichen Amygdalinase abhängen. Glykolnitril-d-Glucosid, das einfachste cyanhaltige Glucosid, wird nach E. FISCHER (5) von Emulsin erheblich langsamer zerlegt als Amygdalin. Nach ROSENTHALER (6) kommen die begleitenden Eiweißstoffe als Schutzkolloide gegenüber Säuren und Alkalien in Betracht. Mg und Ca sollen die Wirkung als Cyanionenbildner fördern (7). HÉRISSEY und HEUT (8) versuchten bereits früher zu reineren Emulsinpräparaten zu gelangen. Der erstere Forscher hatte einen Gehalt an Araban in Mandelemulsin angegeben, wogegen HEUT in MERCKschem Emulsin Araban nicht finden konnte. Das letztere Präparat färbte sich erst beim Erwärmen auf 35° mit dem MILLONschen Reagens rotorange und gab keine Orcin-HCl-Reaktion. Pepsin zerstört das Mandelferment.

Nach VULQUIN (9) liegt das Wirkungsoptimum von Mandelferment bei der Wasserstoffionen-Konzentration von $0{,}2 \cdot 10^{-5}$ bis $0{,}6 \cdot 10^{-5}$. Über die Temperatureinflüsse sind die Angaben von BERTRAND und von VELARDI (10) einzusehen. Die Wirkungen von Alkohol auf Emulsin finden sich von BOURQUELOT und BRIDEL eingehend behandelt (11). Die Reaktionsgeschwindigkeit der Amygdalin-Emulsinspaltung fand AULD (12) im Beginne der Reaktion und bei geringer Enzymkonzentration der letzteren Konzentration proportional. Bei einem größeren Überschusse von Amygdalin ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Amygdalinkonzentration unabhängig, so daß in gleichen Zeiten konstante Mengen, aber nicht konstante Bruchteile gespalten werden. Alle drei Spaltungsprodukte setzen, wenn sie

---

1) S. J. AULD, Proc. Chem. Soc., *24*, 181 (1908). — 2) ROBIQUET, Journ. Pharm., *24*, 326 (1838); Journ. prakt. Chem., *14*, 309 (1838). — 3) R. D. THOMSON u. RICHARDSON, Berzelius' Jahresber., *20*, 429 (1841). ORTLOFF, Arch. Pharm., *45*, 24 (1846). — 4) K. OHTA, Biochem. Ztsch., *58*, 329 (1913). — 5) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., *52*, 197 (1919). — 6) L. ROSENTHALER, Biochem. Ztsch. *26*, 7 (1910). — 7) ROSENTHALER, Ebenda, *19*, 186 (1909). — 8) HÉRISSEY, Journ. Pharm. et Chim. (6), *7*, 577 (1898). G. HEUT, Arch. Pharm., *239*, 581 (1901). — 9) E. VULQUIN, Soc. Biol., *70*, 270 (1910). — 10) G. BERTRAND u. A. COMPTON, Ann. Inst. Pasteur, *26*, 161 (1912). G. VELARDI, Boll. Chim. Farm., *45*, 65 (1906). — 11) E. BOURQUELOT u. M. BRIDEL, Journ. Pharm. et Chim. (7), *7*, 27 u. 65 (1913). — 12) S. J. M. AULD, Journ. Chem. Soc., *93*, 1251 (1908). Auftreten der Spaltungsprodukte: GIAJA, Compt. rend., *159*, 274.

sich ansammeln, die Reaktionsgeschwindigkeit herab. Doch wird die Angabe TAMMANNS, daß die Spaltung unvollständig verläuft, nicht bestätigt.

Die Verbreitung der auf Amygdalin wirksamen Enzyme im Pflanzenreiche ist eine überaus große, und wir können hier unmöglich auf dieselbe ausführlich eingehen. Aus älterer Zeit sind Angaben von SIMON (1) vorhanden, welcher in Papaver-, Cannabis- und Sinapissamen auf Amygdalin wirksame Fermente beobachtete. Nach neueren Berichten verschiedener Autoren, wie BOURQUELOT, BRÉAUDAT, HÉRISSEY, JORISSEN, ROSENTHALER u. a. (2), spalten Extrakte aus sehr zahlreichen Pflanzen der verschiedensten Phanerogamengruppen Amygdalin, ohne daß dieses Glucosid oder ein verwandter Stoff gleichzeitig nachgewiesen werden konnte. In Moosen fand HÉRISSEY solches Enzym. Man hat es besonders auch bei Bacterien beobachtet; FERMI und MONTESANO (3), ferner bei Myxomyceten, bei Rostpilzen und bei Hutpilzen: BOURQUELOT und HÉRISSEY (4), von letzteren bei Polyporus (5). Dabei erscheint bemerkenswert, daß in Marasmius oreades, Clitocybe infundibuliformis, Pleurotus porrigens und Collybia, ferner bei einem Mucor Blausäure nachgewiesen ist (6). Die untersuchten Schimmelpilzformen wie Aspergillus, Penicillium, Botrytis, waren alle auf Amygdalin wirksam (7). Bei Aspergillus niger ist die Wirksamkeit zur Zeit der Conidienbildung am bedeutendsten. Austritt in das Außenmedium findet besonders bei Amygdalinase sehr wenig statt (8). Das Amygdalin spaltende Enzym der Hefe ist von Invertin, entgegen der früheren Meinung, scharf verschieden (9). Nach GUIGNARD (10) könnte die Emulsinwirkung bei den Erd- und Luftwurzeln der Orchideen mit dem Mycorrhizapilz zusammenhängen. Auch bei Flechten wurde durch HÉRISSEY und HEUT (11) Wirkung auf Amygdalin unter CNH-Bildung beobachtet.

Nach den Untersuchungen über die Lokalisation des Amygdalins und Emulsins in den Geweben von Pomaceen usw. ist anzunehmen, daß das Glucosid diffus im Parenchym verbreitet ist, während das Enzym in den Leitbündeln lokalisiert zu sein scheint. GUIGNARD (12), welcher sich mit diesen Verhältnissen näher beschäftigte, wies das Enzym mit Hilfe der starken MILLONschen Probe, welche die emulsinhaltigen Zellen geben, sowie durch die von ihm aufgefundene, allerdings vielleicht nicht durch das Enzym selbst verursachte Violettfärbung mit Orcin-HCl nach. Nach diesem Forscher ist die bereits füher von JOHANNSEN (13) bezüglich der Amygdalussamen

1) E. SIMON, Pogg. Ann., *43*, 404 (1838). — 2) BOURQUELOT, Journ. Pharm. et Chim. (5), *30*, 433 (1894). BRÉAUDAT, Soc. Biol. (10), *5*, 1031 (1898). HÉRISSEY, Thèse sur l'Emulsine (1899). JORISSEN, Journ. Pharm. d'Anvers (1894), p. 23. Taraxacumwurzel: F. B. POWER u. H. BROWNING jun., Journ. Chem. Soc., *101*, 2411 (1912); 33 verschiedene Pflanzenarten: L. ROSENTHALER, Arch. Parm., *251*, 56 (1913). Caulophyllum thalictroides, Rhizom: F. B. POWER u. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *103*, 191 (1913). Gloriosa superba: CLOWER, GREEN u. TUTIN, Journ. Chem. Soc. Lond., *107*, 835 (1915). — 3) CL. FERMI u. MONTESANO, Zentr. Bakt., *15*, 722 (1894). GÉRARD, Soc. Biol., *45*, 651 (1893). — 4) BOURQUELOT, Soc. Biol., *45*, 653, 804 (1893); Bull. Soc. Mycol., *10*, 49 (1894). HÉRISSEY, Ebenda, *15*, 44 (1899). — 5) Polyporus adustus Fr.: E. M. PRIOR, Journ. Econ. Bot., *8*, 249 (1913). — 6) J. OFFNER, Bull. Soc. Mycol., *37*, 342 (1912). M. GRESHOFF, Pharm. Weekbl., *46*, 1418 (1910). PARISOT u. VERNIER, Bull. Soc. Mycol. (1913), p. 332. GUYOT, Bull. Soc. Bot. Genève (2), *7*, Nr. *3*/4. (1915). — 7) H. UHLENHAUT, Annal. mycolog., *9*, 567 (1911). — 8) M. JAVILLIER u. H. TSCHERNORUTZKI, Bull. Sci. Pharm., *20*, 132 (1913). — 9) R. J. CALDWELL u. COURTAULD, Proc. Roy. Soc., *79*, B, 350 (1907). BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Journ. Pharm. Chim., *6*, 246 (1913). — 10) L. GUIGNARD, Compt. rend., *141*, 637 (1905). — 11) HÉRISSEY, Journ. Pharm. et Chim. (6), *7*, 577 (1898). G. HEUT, Arch. Pharm., *239*, 581 (1901). — 12) GUIGNARD, Compt. rend., *110*, 477 (1890). — 13) W. JOHANNSEN, Ann. Sci. Nat. (7), *6*, 118 (1887); Just (1888), I, 55; Chem. Zentr. (1888), I, 664.

geäußerte Ansicht, wonach der Sitz von Glucosides im Parenchymgewebe, der Sitz des Emulsins hingegen in den Stranggeweben liege, auch für die Blätter von Prunus Laurocerasus gültig. Die Emulsinzellen liegen in der Endodermis und im Pericykel der Leitbündel. Wurden die Endodermiszellen von Laurocerasus frei präpariert und mit Amygdalinlösung erwärmt, so trat rasch Blausäuregeruch auf. Auf diese Weise konnte GUIGNARD auch zeigen, daß der Holzteil der Leitbündel emulsinfrei ist. Zu analogen Ergebnissen kam später LUTZ (1). Nach LEHMANN (2) soll die Stammrinde von Prunus Padus nur Laurocerasin enthalten. Ausgewachsene Blätter sowie die Wurzelrinde enthalten nicht so viel Laurocerasin. Sehr reich an Laurocerasin waren Blüten und Blattknospen. Cambium und Jungholz waren ebenfalls laurocerasinhaltig, nicht aber das alte Holz. Bei Prunus avium, Cerasus, domestica, spinosa und Pirus communis war in Blattknospen, Rinde und Blättern weder Laurocerasin oder Amygdalin nachzuweisen, ebensowenig beim wilden und kultivierten Apfelbaum. Nach POWER und WEIMAR (3) ist Laurocerasin auch in der Rinde von Prunus serotina Ehrh. zugegen. Im reifen Samen der Pomaceen fand LEHMANN fast stets nur Amygdalin, während in unreifen Samen auch Laurocerasin zugegen war.

Noch einige Bemerkungen über den Nachweis der charakteristischen Spaltungsprodukte des Amygdalins. Für Benzaldehyd empfahl HÉRISSEY (4) die Darstellung des Hydrazons mit Phenylhydrazin und Essigsäure. Zur quantitativen Benzaldehydbestimmung in bitteren Mandeln wendet DODGE (5) die CANNIZZAROsche Umlagerung in alkalischer Lösung und die darauffolgende Benzoesäurebestimmung an.

Bezüglich des Blausäurenachweises sei zunächst die vielbenutzte Pikro-Soda-Papierprobe von GUIGNARD (6) genannt, bei der man als Reagens eine Lösung von 1 g Pikrinsäure, 10 g Soda auf 100 Wasser verwendet; das damit getränkte Papier färbt sich durch CNH-Dämpfe rot (HLASIWETZS „Isopurpursäurereaktion"). Es ist angezeigt, vorher nach dem Vorgange von MIRANDE (7) die Pflanzen durch Chloroform, CS_2, Äther oder Quecksilberdampf abzutöten, um das Amygdalin möglichst vollständig enzymatisch spalten zu lassen. Will man Cyanhydringlucosidgehalt und freie Blausäure gesondert nachweisen, so ist es nach RAVENNA (8) nötig, das Material zunächst behufs Abtötung des Enzyms in kochende verdünnte Lauge zu tauchen und dann erst die Blausäureprobe zu machen. So ergibt sich die Verteilung und das Vorhandensein der freien CNH, während man mit der direkten Probe die Verteilung der Glucoside erfährt. Mehrfach ist die Pikrinsodamethode auch zur colorimetrischen quantitativen Blausäurebestimmung herangezogen worden (9). Zum Nachweise von Cyanidspuren soll jedoch nach LANDER und WALDEN (10) die Berlinerblau-

1) L. LUTZ, Bull. Soc. Bot., *44*, 26 u. 263 (1897). — 2) E. LEHMANN, Pharm.-Ztg. f. Rußland (1885), p. 352. — 3) F. B. POWER u. H. WEIMAR, Chem. Zentr. (1888), I, 525; Ber. chem. Ges., *21*, 300 (1888). — 4) H. HÉRISSEY, Journ. Pharm. et Chim., *23*, 60 (1906); Soc. Biol., *60*, 57 (1906). — 5) FR. D. DODGE, Orig.-Com. 8th Int. Congr. Appl. Chem., *17*, 15 (1912). — 6) L. GUIGNARD, Compt. rend., *142*, 545 (1906); Bull. Sci. Pharm., *14*, 689 (1908). J. OFFNER, Bull. Soc. Mycol., *37*, 342 (1912). — 7) M. MIRANDE, Compt. rend., *149*, 140 (1909). — 8) C. RAVENNA u. M. TONEGUTTI, Atti Acc. Linc. Roma (5), *19*, II, 19 (1910). RAVENNA u. V. BABINI, Ebenda, *21*, 540 (1912). RAVENNA u. G. BOSINELLI, Ebenda, p. 355 (1912). Vgl. auch ROSENTHALER, Schweiz. Apoth.-Ztg., *57*, 571 (1919). — — 9) Vgl. A. CH. CHAPMAN, The Analyst, *35*, 469 (1910). A. D. WALLER, Chem. News, *102*, 29 (1910); Proc. Roy. Soc., *82*, 576 (1910). — 10) G. LANDER u. A. E. WALDEN, The Analyst, *36*, 266 (1911). Ferner L. CHELLE, Compt. rend, *169*, 973 (1919).

probe, die mikrochemisch ausgedehnt von TREUB verwendet worden ist, der Pikrinmethode vorzuziehen sein. BERL und DELPY (1) haben eine colorimetrische Methode mit kolloidalem Berlinerblau beschrieben. Die gleichfalls sehr scharfe Blausäureprobe mit Guajactinktur und Kupfersulfat wird in der Biochemie gegenwärtig wenig benutzt, ebenso die Silberprobe und die Rhodanatreaktion (2). VORTMANNS Nitroprussidprobe (3) stellt man nach VAN GIFFEN in der Art an, daß man in der zu untersuchenden Flüssigkeit etwas $NaNO_2$ auflöst, 2—3 Tropfen $FeCl_3$ hinzufügt, schüttelt, und mit verdünnter H_2SO_4 ansäuert. Man erhitzt zum Sieden, fällt das überschüssige Eisen mit NH_3 aus, filtriert, dampft ein, nimmt mit Wasser auf, kühlt mit Eis ab und fügt 1 Tropfen Ammoniumsulfid zu, wodurch bei Gegenwart von CNH eine violettrote Färbung entsteht, die in Blau, Grün und Gelb übergeht. WEEHUIZEN (4) wies Blausäure mit alkalischer Phenolphthalinlösung und etwas Kupfersulfatlösung nach. Der Blausäurenachweis mit Mercuronitrat wurde von PECHE (5) zu mikrochemischen Zwecken benutzt. Dabei zeigte sich, daß der dunkle Quecksilberniederschlag an den Chloroplasten der Palisadenparenchymzellen von Prunus Laurocerasus sehr stark abgeschieden war.

Monoglucoside des Mandelsäurenitrils sind als natürliche Vorkommnisse von allen drei optischen Isomeren bekannt: das Prunasin oder l-Mantelsäurenitrilglucosid, das Sambunigrin oder d-Mandelsäurenitrilglucosid und das Prulaurasin oder das Glucosid der racemischen Form (6). Prunasin wurde durch HÉRISSEY (7) in jungen Zweigen von Prunus Padus aufgefunden. Nach POWER und MOORE (8) dürfte es in der Rinde von Prunus serotina gleichfalls vorliegen, und nach HÉRISSEY (9) ist es in den Blättern von Photinia serrulata vorhanden; es scheint wie Amygdalin auf die Rosaceen beschränkt. Durch Behandlung mit Alkali lagert sich Prunasin in Prulaurasin um (10). Das spaltende Enzym, die Prunase, ist nach ARMSTRONG (11) weit verbreitet; es wurde für das Ferment aus Prunus Laurocerasus nachgewiesen, daß es Amygdalin unverändert läßt, hingegen FISCHERS Glucosid, welches mit Prunasin identisch ist, leicht spaltet. Linaceen enthalten nach EYRE Prunase und Linase, doch über-

1) E. BERL u. M. DELPY, Ber. chem. Ges., *43*, 1430 (1910). Nachweis kleiner Cyanwasserstoffmengen: G. LOCKEMANN, Ebenda, p. 2127. — 2) Colorimetr. Thiocyanatmethode: C. K. FRANCIS u. W. B. CONNELL, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 1624 (1913). — 3) G. VORTMANN, Monatsh. Chem., *7*, 416 (1886). LUTZ, Bull. Soc. Bot., *44*, 27 (1897). D. GANASSINI, Chem. Zentr. (1904), II, 718. H. J. VAN GIFFEN, Pharm. Weekbl., *41*, 1043 (1910). — 4) F. WEEHUIZEN, Ebenda, *42*, 271 (1905). — 5) K. PECHE, Sitz.ber. Wien. Akad., *121*, 33 (1912). — Über Blausäure-Nachweis sonst: R. BÖTTGER, Ztsch. analyt. Chem. (1878), p. 499. LINCK u. MÖCKEL, Ebenda, p. 455. G. GUÉRIN, Journ. Pharm. et Chim. (6), *22*, 433 (1905); *29*, 234 (1909). TH. A. HENRY u. S. J. M. AULD, Journ. Soc. Chem. Ind., *27*, 428 (1908). PERTUSI u. GASTALDI, Chem.-Ztg. (1913), Nr. 60. G. ANDERSON, Ztsch. analyt. Chem., *55*, 459 (1916). Zur Blausäurebestimmung ferner: LUNDELL u. BRIDGMAN, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 554 (1914); VIEHOEVER, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 601 (1915); ALSBERG, Journ. Biol. Chem., *25*, 133; WILLAMAN, Ebenda, *29*, 25 u. 37 (1917); KOLTHOFF, Pharm. Weekbl., *54*, 1157 (1917); Ztsch. analyt. Chem., *57*, 1 (1918); LAVIALLE u. VARENNE, Journ. Pharm. et Chim. (7), *17*, 97 (1918). — 6) E. BOURQUELOT u. H. HÉRISSEY, Ebenda (6), *26*, 5 (1907); Soc. Biol., 17. Mai 1907. — 7) H. HÉRISSEY, Journ. Pharm. et Chim. (6), *26*, 194 (1907). — 8) FR. B. POWER u. CH. W. MOORE, Journ. Chem. Soc., *95*, 243 (1909); *97—98*, 1099 (1910). — 9) H. HÉRISSEY, Journ. Pharm. et Chim., (7), *5*, 574 (1912); Compt. rend., *154*, 1249 (1912). — 10) R. J. CALDWELL u. ST. L. COURTAULD, Proc. Chem. Soc., *23*, 71 (1907). Synthese von Sambunigrin: E. FISCHER, Ber. chem. Ges., *50*, 1047 (1917). — 11) H. E. ARMSTRONG, E. F. ARMSTRONG u. E. HORTON, Proc. Roy. Soc., B, *85*, 359, 363 (1912).

wiegt in älteren Pflanzen die Prunase (1). ARMSTRONG (2) untersuchte mittels der Natriumpikratmethode das Vorkommen des Prunasins in Pr. Laurocerasus. Bei dieser Pflanze wurde kein Unterschied zwischen Sonnen- und Schattenblättern hinsichtlich des Glucosidgehaltes wahrgenommen (3), doch nimmt die Glucosidmenge mit dem Alter und mit der Jahreszeit ab, ebenso bei Chlorose der Blätter, wogegen nach WESTER (4) Düngung mit K, PO_4 und N deutliche Steigerung des Glucosidgehaltes hervorruft.

Das Sambunigrin wurde von GUIGNARD (5) in den Blättern von Sambucus nigra gefunden, viel weniger in den Früchten und der Rinde dieser Pflanze. Samb. Ebulus enthält viel weniger, S. racemosa gar nichts von diesem Glucosid. BOURQUELOT und DANJOU (6) erkannten, daß es sich um ein vom Amygdalin verschiedenes Glucosid handelt. Sambucus enthält kein wasserlösliches, Nitrilglucosid spaltendes Enzym (7). Nach VAN ITALLIE (8) liefern 100 g frische Blätter von Sambucus nigra 8,3 mg CNH, bei der var. laciniata nur 7,7 mg.

Das krystallisierende Glucosid aus Pr. Laurocerasus, das Prulaurasin wurde durch HÉRISSEY (9) als Isomeres von Sambunigrin und FISCHERS Glucosid angesprochen. Derselbe Forscher entdeckte es in Zweigen von Cotoneaster microphylla (10). Durch Fermentwirkung (Hefe) ist es aus Isoamygdalin zu erhalten (11). Andererseits lagerten CALDWELL und COURTAULD das Mandelsäurenitrilglucosid aus Amygdalin durch Behandlung mit Alkali in Prulaurasin um (12). Die Samen des Kirschlorbeers enthalten Amygdalin, die Blätter Prulaurasin (13).

Das von BERTRAND (14) aufgefundene Vicianin kommt auf die Gattung Vicia beschränkt vor, und wird selbst da bei manchen Arten vermißt. Zuerst wurde es in den Samen der Vicia angustifolia gefunden, gemeinsam mit einem auf das Glucosid wirksamen Enzym. Nach BERTRAND und WEISWEILLER (15) handelt es sich um ein Mandelsäurenitril-Diglucosid, welches bei der Spaltung Glucose und Arabinose liefert. Der Doppelzucker, welcher durch die Spaltung des Vicianins durch das in den Viciasamen vorkommende Enzym Vicianinase entsteht, wurde als Vicianose bezeichnet. Seine Spaltung in d-Glucose und l-Arabinose läßt sich auch durch Mandelenzym bewerkstelligen. Die Konstitution der Vicianose dürfte durch das Schema $CH_2OH \cdot (CHOH)_2 \cdot \overline{CH \cdot O \cdot CH} \cdot CH_2 \cdot (CHOH)_3 \cdot CHOH \cdot CHO$ wiederzugeben sein. Dem Vicianin kommt die Zusammensetzung $C_{19}H_{25}NO_{10}$ zu; es enthält im krystallisierten Zustande 1 Molekül Wasser. Es ist wie das Amygdalin ein Derivat der l-Mandelsäure.

Anschließend sei einer Reihe von noch nicht hinreichend aufgeklärten Befunden gedacht, welche Pflanzen betreffen, in denen gleichzeitig Blau-

1) J. V. EYRE, Chem. News, *106*, 167 (1912); Chem.-Ztg., *37*, 281 (1913). — 2) H. E. ARMSTRONG u. E. F. ARMSTRONG, Proc. Roy. Soc., *82*, 558 (1910). — 3) A. JUILLET, Journ. Pharm. Chim. (7), *8*, 253 (1913). — 4) D. H. WESTER, Ber. pharm. Ges., *24*, 123 (1914). — 5) L. GUIGNARD, Compt. rend., *141*, 16, 236, 1193 (1905); Bull. Sci. Pharm., *13*, 65 (1906). — 6) E. BOURQUELOT u. E. DANJOU, Compt. rend., *141*, 59, 598 (1905); Journ. Pharm. et Chim. (6), *22*, 154, 210, 219, 385 (1905). — 7) C. RAVENNA u. M. TONEGUTTI, Staz. Sper. Agr. Ital., *42*, 855 (1910). — 8) L. VAN ITALLIE, Arch. Pharm., *243*, 553 (1905). — 9) HÉRISSEY, Compt. rend., *141*, 959 (1905); Arch. Pharm., *245*, 463 (1907). — 10) HÉRISSEY, Journ. Pharm. et Chim. (6), *24*, 537; Compt. rend. Soc. Biol., *61*, (1906). — 11) HÉRISSEY, Journ. Pharm. et Chim. (6), *26*, 198 (1907). — 12) CALDWELL u. COURTAULD, Proc. Chem. Soc., *23*, 71 (1907). — 13) BRIDEL, Journ. Pharm. et Chim. (7), *12*, 249 (1915). — 14) BERTRAND, Compt. rend., *143*, 832 u. 970 (1906); Bull. Soc. Chim. (4), *1*, 151 u. 497 (1906). BRUYNING u. VAN HARST, Rec. trav. chim. Pays Bas, *18*, 468 (1899). — 15) BERTRAND, Compt. rend., *147*, 252 (1908); *151*, 325 u. 884 (1910).

säure und Benzaldehyd nachgewiesen ist, so daß man mit einiger Wahrscheinlichkeit die Vermutung auf Benzaldehydcyanhydrin lenken kann. Dies betrifft die Blätter von Homalium tomentosum Bth. und zweier Memecylonarten nach TREUB (1); nach POLECK (2) kommen die beiden genannten Stoffe in den Blättern von Schleichera trijuga vor; nach ROMBURGH (3) lassen sich Benzaldehyd und Blausäure auch in Indigoferablättern nachweisen. Bei dem in den Blättern von Viburnumarten nachweisbaren Glucosid, das nach BOURQUELOT und DANJOU (4) durch Emulsin spaltbar ist, könnte es sich um Sambunigrin handeln. GRESHOFF (5) hatte mit Bestimmtheit Amygdalin von der javanischen Asclepiadee Gymnema latifolium Wall., die aber nach ROMBURGH kein Emulsin enthalten soll, und von der Rinde des Pygium parviflorum T. und B. und latifolium Miq. angegeben. Doch ist noch zu entscheiden ob hier nicht auch Monoglucoside von Mandelsäurenitril vorliegen. Unbekannt ist es, ob das von GUIGNARD (6) in den Blättern von Ribes rubrum und aureum nachgewiesene Nitrilglucosid in diese Gruppe von Cyanhydringlucosiden gehört. Das in der Convolvulacee Merremia vitifolia enthaltene Glucosid spaltet aber sicher nach WEEHUIZEN (7) Benzaldehyd neben CNH ab. Die Blätter ergaben hier 0,04% CNH. Ebenso liefern die grünen Teile von Centaurea aspera nach GERBER und COTTE (8) Benzaldehyd und CNH. Das cyanogenetische Glucosid von Linaria striata gibt nach BOURQUELOT (9) Benzaldehyd und reduzierenden Zucker. SACK (10) gibt für die Samen einer Chrysophyllum-Art Abspaltung von Benzaldehyd und CNH an. Für Cystopteris alpina (Farn) wird von MIRANDE (11) ein Benzaldehyd lieferndes CN-Glucosid erwähnt.

Der Amygdalingruppe reihen wir die verwandte Gruppe des Dhurrins an, welche Glucoside der p-Oxymandelsäure umfaßt. Man kennt hier einen einzigen Stoff, welchen zuerst DUNSTAN und HENRY (12) aus jungen Pflanzen von Sorghum vulgare isolierten. Das Dhurrin, $C_{14}H_{17}NO_7$ ist gut krystallisierbar, und wird durch ein vielleicht mit Mandelferment identisches Enzym der Sorghumpflanzen in Glucose, CNH und p-Oxybenzaldehyd zerlegt. Alkalien verseifen es zu Dhurrinsäure, welche bei der Säurehydrolyse Glucose und p-Oxymandelsäure liefert. Die Konstitution von Dhurrin wäre demnach $4\text{-}(OH) \cdot C_6H_4 \cdot (CN)HC \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$. DUNSTAN und HENRY untersuchten ägyptisches Sorghum. Nach SLADE (13) könnte das Glucosid aus amerikanischem Sorghum vom Dhurrin verschieden sein. Über Sorghum halepense von Californien sind die Angaben von CRAWFORD (14) zu vergleichen. RAYBAUD (15) untersuchte 26 Sorghum (Andropogon)-Arten und 2 Eleusine-Arten mit Erfolg auf CNH. BRÜNNICH (16) fand Dhurrin in einigen Panicum-Arten. Sodann wären Angaben von HÉBERT über cyanogenetisches Glucosid in argentinischen Stipa-Arten zu erwähnen (17); zahlreiche andere Befunde von Blausäure bei Gramineen

1) TREUB, Versl. s'Lands Plantentuin 1897. — 2) POLECK, Pharm.-Ztg. (1891), p. 314. Samen von Schleichera: ROSENTHALER, Schweiz. Apoth.-Ztg., *58*, 17 (1920). — 3) ROMBURGH, Chem. Zentr., 1893, II, p. 93. — 4) E. BOURQUELOT u. E. DANJOU, Soc. Biol., *60*, 81 (1906). — 5) GRESHOFF, Ann. Buitenzorg, *9*; Ber. chem. Ges., *23*, 3527 (1890). — 6) L. GUIGNARD, Compt. rend., *141*, 448 (1905). — 7) F. WEEHUIZEN, Pharm. Weekbl., *43*, 907 (1906). — 8) GERBER u. COTTE, Assoc. Franc. Av. Sci. (1909), p. 522. — 9) E. BOURQUELOT, Journ. Pharm. et Chim. (6), *30*, 385 (1909). Für Linaria minor: GARD, Compt. rend. Soc. Biol., *81*, 621 (1918). — 10) J. SACK, Pharm. Weekbl. (1911), p. 307. — 11) MIRANDE, Compt. rend., *167*, 695 (1918). — 12) W. R. DUNSTAN u. T. A. HENRY, Chem. News, *85*, 301 (1902). — 13) H. B. SLADE, Journ. Amer. Chem. Soc., *25*, 55 (1903). — 14) A. C. CRAWFORD, U. S. Dept. Agric. (1906), Bull. Nr. 90. — 15) L. RAYBAUD, Soc. Biol., *74*, 1116 (1913). — 16) J. C. BRÜNNICH, Journ. Chem. Soc. (1903), p. 788. — 17) A. HÉBERT, Bull. Soc. Chim. (3), *35*, 919 (1906).

finden sich bei FITSCHY, COUPEROT und PETRIE (1), ohne daß hier die Natur der cyanogenetischen Glucoide untersucht worden wäre. Auch über die glucosidische Bindung der in jungen Bambusensprossen reichlich vorkommenden Blausäure (2) ist nichts bekannt. Möglicherweise sind die Glucoside des Oxymandelsäurenitrils auf die Gräser beschränkt.

Eine sehr wichtige und verbreitete Gruppe cyanogenetischer Glucoside hängt mit dem von DUNSTAN und HENRY (3) entdeckten Phaseolunatin zusammen und umfaßt Glucoside, welche sich von Acetoncyanhydrin ableiten. Die Samen des indischen und javanischen Phaseolus lunatus, Mondbohne, auch als Rangoonbohne, Javaerbsen, Rundbohnen bezeichnet (4), liefern pro 100 g Mehl nach einigen Angaben nur bis 5 mg Blausäure, nach LANGE aber zwischen 0,12 und 0,24 %. Nach GUIGNARD soll der Gehalt an CNH in den Samen bis 0,36 % steigen, in den Blättern aber nur 0,6 % betragen. Das auf dieses Glucosid wirksame Enzym der Mondbohnensamen wird von KOHN-ABREST (5) für verschieden vom Mandelemulsin angesehen, während es DUNSTAN und HENRY als damit identisch betrachteten. Durch dieses Enzym oder durch totale Säurehydrolyse zerfällt das Glucosid in Glucose, CNH und Aceton. $C_{10}H_{17}NO_6 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + (CH_3)_2CO + CNH$. Bei Verseifung mit Alkalien entsteht Ammoniak und Phaseolunatinsäure $C_{10}H_{18}O_8$, welche letztere sich durch verdünnte Mineralsäuren in Glucose und α-Oxy-Isobuttersäure spalten läßt. Somit muß die Konstitution des Glucosides dem Schema $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}O\cdot C_6H_{11}O_5\\CN\end{matrix}$ entsprechen. Es handelt sich um ein β-Glucosid (6). Es ist sichergestellt, daß das von JORISSEN (7) im Samen von Linum usitatissimum entdeckte Linamarin mit Phaseolunatin identisch ist (8). Die Substanz ist auch

1) E. COUPEROT, Journ. Pharm. Chim. (6), *28*, 542 (1908). Ferner: FURLONG, Analyst, *39*, 430 (1914). ASBERG u. BLACK, Journ. Biol. Chem., *21*, 601 (1915). Für Maisembryonen: WINTERSTEIN u. WÜNSCHE, Ztsch. physiol. Chem., *95*, 310 (1915). Tridens flavus: VIEHOEVER, Journ. Biol. Chem., *25*, 141. Sorghum: WILLAMAN u. WEST, Journ. Agr. Res., *4*, 179 (1915); *6*, 261 (1916); Journ. Biol. Chem., *29*, 25 u. 37 (1917). Ferner: P. FITSCHY, Journ. Pharm. Chim. (6), *24*, 355 (1906). J. M. PETRIE, Linn. Soc. N. S. Wales, Oct. 1913. — 2) O. WALTER, KRASSNOSELSKA, MAXIMOW u. MALTSCHEWSKI, Bull. Ac. St. Pétersb. (1911), p. 397; Bull. Dept. Agr. Ind. Néerl., *42* (1910). — 3) DUNSTAN u. HENRY, Proc. Roy. Soc. Lond., *72*, 285 (1903); Ann. Chim. et Phys., *10*, 118 (1907). — 4) Lit. E. KOHN-ABREST, Compt. rend., *142*, 586 (1906); Annal. des Falsif., *10*, 17 (1917). L. GUIGNARD, Compt. rend., *142*, 545. R. TATLOCK u. R. T. THOMSON, The Analyst, *31*, 249 (1906). CH. ARRAGON, Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mittel, *12*, 530 (1906). GUIGNARD, Bull. Sci. Pharm., *13*, 129 (1906). KOHN-ABREST, Monit. Sci. (4), *20*, II. 797 (1906). W. LANGE, Arch. Pharm., *245*, 164 (1907). W. BUSSE, Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mittel, *13*, 737 (1907). EVESQUE, VERDIER u. BRETIN, Journ. Pharm. et Chim. (6), *26*, 348 (1907) hatten behauptet, daß ungarische Samen von Phaseolus vulgaris CNH-haltig seien, was GUIGNARD, Compt. rend., *145*, 1112 (1907) widerlegte. L. GUIGNARD, Bull. Sci. Pharm., *14*, 565 (1907). W. R. DUNSTAN, Agricult. Ledger (1905), Nr. 2, p. 11; Journ. Board of Agric., *14*, 722 (1908). G. MORPURGO, Archiv Chem. u. Mikr., *5*, 113 (1912). G. S. VOERMAN, Chem. Weekbl., *9*, 1058 (1912). A. W. K. DE JONG, Rec. trav. chim. Pays Bas, *28*, 24 (1909). FINCKE, Münch. med. Woch.schr. (1920) p. 428. GABEL u. KRÜGER, Ebenda, p. 214. BEYTHIEN u. HEMPEL, Pharm. Zentr.H., *61*, 27 (1920). E. KOCH, Ztsch. öff. Chem., *26*, 16 (1920). JONSCHER, Ebenda, p. 26. LÜHRIG, Chem.-Ztg., *44*, 166 (1920). ROSENFELD, Berl. klin. Woch.sch., *57*, 269 (1920). — 5) KOHN-ABREST, Compt. rend., *143*, 182 (1906). — 6) W. SCHUT, Mitt. staatl. Serumanst. Rotterdam, *1*, 308 (1918). — 7) A. JORISSEN, Bull. Acad. Belg. (3), *7*, Nr. 6 (1884); Ebenda, p. 256. JORISSEN u. HAIRS, Ebenda (3), *14* (1887); *21*, 529 (1891); Ebenda 1907, p. 793. COLLINS u. BLAIR, Chem. News, *111*, 19 (1915). Synthese von Linamarin: EM. FISCHER u. ANGER, Ber. chem. Ges., *52*, 854 (1919). — 8) W. R. DUNSTAN u. TH. A. HENRY, Bull. Ac. Belg. (1907), p. 790. S. H. COLLINS u. H. BLAIR, The Analyst, *39*, 70 (1914). DUNSTAN, HENRY u. AULD, Proc. Roy. Soc., *78*, B, 145 (1906).

in den Stengeln von Linum usitatissimum und perenne zur Blütezeit vorhanden. Aus jungen Keimpflanzen erhält man nach JORISSEN erheblich mehr Blausäure als aus den Samen (Ausbeute etwa 1,5 %), und auch am Lichte soll eine erheblich stärkere CNH-Bildung erfolgen als im Dunkeln. Die Schlüsse, welche JORISSEN auf die Bedeutung des Glucosides zog, und welche auf eine Analogie mit Aminosäuren (Asparagin) hinauslaufen, können nicht angenommen werden. Das Linamarin spaltende Enzym, die Linase, ist nach ARMSTRONG und EYRE (1) bei den Linaceen in sehr verschiedener Menge vorhanden und fehlt fast oder ganz bei den glucosidfreien Arten. Das Ferment, wahrscheinlich auch Linamarin, ließ sich ferner in Lotus corniculatus nachweisen, doch nicht regelmäßig (2). Auch bei Trifolium repens gibt es nach ARMSTRONG eine auf Linamarin oder Prunasin unwirksame Abart (3). Hinsichtlich des cyanogenetischen Stoffes in Ornithopus-Arten ist genaueres noch nicht bekannt (4). Als Phaseolunatin ist ferner auch das cyanogenetische Glucosid von Thalictrum aquilegifolium erkannt worden (5). Hier findet es sich in allen oberirdischen Teilen, nicht aber in dem Rhizom und den Wurzeln. Ebenso verhält sich Th. angustifolium, während die anderen Arten glucosidfrei sind. Ob das in Isopyrum thalictroides nachgewiesene Nitrilglucosid mit Phaseolunatin identisch ist, bleibt noch festzustellen (6). Phaseolunatin ist sodann in der Wurzel von Manihot utilissima und M. Aipi als Muttersubstanz der hier seit langer Zeit gekannten Blausäure nachgewiesen (7). Voraussichtlich dürfte auch eine Anzahl anderer, als Blausäure erzeugende Pflanzen bekannter, Euphorbiaceen, wie Hevea (8), dasselbe Glucosid enthalten. KERBOSCH (9) fand im Latex von Hevea wohl Acetaldehyd und Blausäure, aber kein Aceton. Andererseits hat sich die frühere Meinung, daß das cyanogenetische Glucosid der Juncagineen, Triglochin und Scheuchzeria, dem Linamarin zuzurechnen sei, bei der Nachprüfung nicht bestätigen lassen (10).

In der Familie der Flacourtiaceen findet sich ein anderes Ketoncyanhydringlucosid, das Gynocardin. Dasselbe wurde von POWER und GORNALL (11) in den Samen der Gynocardia odorata (R. Br.) aufgefunden und ist nach den Arbeiten von DE JONG (12) identisch mit dem in Pangium edule reichlich als Muttersubstanz der daselbst gebildeten Blausäure vorkommenden Glucosid. Nach POWER und LEES (13) ist das krystallisierte

---

1) H. E. ARMSTRONG u. J. V. EYRE, Proc. Roy. Soc., *85*, 370 (1912). — 2) ARMSTRONG u. HORTON, Ebenda, B, *84*, 471 (1912); *85*, 359, 363 (1912); *86*, 262 (1913). — 3) Für Trifolium repens auch M. MIRANDE, Compt. rend., *155*, 651 (1912). — 4) Vgl. M. GARD, Ebenda, *161*, 10 (1915). — 5) L. VAN ITALLIE, Pharm. Weekbl., *42*, 825 (1905); *47*, 442 (1910); Arch. Pharm., *248*, 251 (1910). Kgl. Ak. Amsterdam, 30. Sept. 1905. — 6) MIRANDE, Compt. rend., *165*, 717 (1917). — 7) W. R. DUNSTAN, T. A. HENRY u. S. J. AULD, Proc. Roy. Soc., *78*, B, 152 (1906). L. VUAFLORT, Bull. Assoc. Chim. Sucre, *27*, 225 (1909). Über die Blausäure in Manihotknollen: E. EWELL u. WILEY, Amer. Chem. Journ., *15*, 285 (1893). L. GUIGNARD, Bull. Soc. Bot., *41*, 103 (1895). G. HEYL, Just (1902), II, 28. LEUSCHER, Ebenda, p. 36. Nach PECKOLT, Ber. pharm. Ges., *16*, 22 (1906), geht in der Kultur der CNH-Gehalt zurück. Im Inhalte der Milchröhren ist das glucosidspaltende Enzym nachgewiesen. — 8) Im Milchsaft von Hevea ist Acetaldehyd und CNH nachgewiesen, aber nicht Aceton: KERBOSCH, Rec. trav. chim. Pays Bas, *34*, 235 (1914). — 9) KERBOSCH, Ebenda, l. c. — 10) M. GRESHOFF, Pharm. Weekbl., *45*, 1165 (1908). J. J. BLANKSMA, Ebenda, (1913), Nr. 45, p. 1295. — 11) F. B. POWER u. FR. H. GORNALL, Proc. Chem. Soc., *20*, 137 (1904). — 12) A. W. K. DE JONG, Rec. trav. chim. Pays Bas, *28*, 24 (1909); *30*, 220 (1911); Annal. Jard. Bot. Buitenzorg, *22*, 1 (1909); Ebenda, 3me Suppl., I, 213 (1910), Treub-Festschrift. MOORE u. TUTIN, Journ. Chem. Soc. Lond., *97*, 1285 (1910). — 13) F. B. POWER u. F. H. LEES, Journ. chem. Soc., *87*, 349 (1905).

Gynocardin mit dem Schmelzpunkt 160—161° von der Zusammensetzung $C_{13}H_{19}NO_9$ und spaltet unter der Einwirkung des in den genannten Pflanzen vorkommenden Enzyms, der Gynocardase, Glucose, Blausäure und eine Verbindung $C_6H_8O_4$ ab, die nach DE JONG ein Diketon darstellt. Emulsin ist auf Gynocardin nur wenig wirksam. Die nahe verwandte Gruppe der Passifloraceen enthält viele Pflanzen, die Blausäure führen (1).

Eine ganz verschiedene Gruppe von cyanogenetischen Glucosiden vertritt das von DUNSTAN und HENRY (2) in Lotus arabicus aufgefundene Lotusin. Es ist ein gelber krystallinischer Stoff der Zusammensetzung $C_{28}H_{31}NO_{16}$, der durch das gleichzeitig vorkommende Enzym, die Lotase, oder durch verdünnte Säuren, zerlegt wird in zwei Moleküle Glucose, Blausäure und Lotoflavin $C_{15}H_{10}O_6$. Alkaliverseifung ergibt Ammoniak und Lotusinsäure $C_{28}H_{32}O_{18}$; letztere zerfällt bei der Säurehydrolyse in Glucose, Heptogluconsäure oder Dextrosecarbonsäure und Lotoflavin. Das mit dem Luteolin und Fisetin isomere Lotoflavin ist ein phenyliertes Phenyl-γ-pyron von der Konstitution:

OH, OH, OH, OH CO

Die Zuckerreste entsprechen einem Maltoserest. Lotusin ist daher der Lotoflavinester des Maltosecyanhydrins:

$C_{11}H_{21}O_{10}$—CH—O ... OH, OH; CN; OH CO

Einige andere cyanogenetische Glucoside sind in ihrer Konstitution noch unerforscht. Dahin gehört das im Karakabaum, Corynocarpus laevigata Forst., aus der Gruppe der Anacardiaceen, vorkommende Karakin, angeblich $C_{15}H_{24}N_3O_{15}$, eine krystallinische Substanz von F 122° (3). Ferner erwähnen POWER und TUTIN (4) ein cyanogenetisches Glucosid von der Rhamnacee Chailletia cymosa aus Südafrika.

Daran reihen sich die überaus zahlreichen Fälle an, in denen in der Literatur zwar der Nachweis von Blausäure im Destillate aus Pflanzenteilen erwähnt wird, jedoch Hinweise auf die Existenz eines cyanogenetischen Glucosides fehlen. Da hierüber einige eingehende Mitteilungen in der Literatur vorhanden sind (5), so darf davon abgesehen werden, eine möglichst

1) Passiflora u. Tacsonia: TREUB, Verslag s'Lands Platentuin 1897. J. DEKKER, Pharm. Weekbl., *43*, 942 (1896). L. GUIGNARD, Bull. Sci. Pharm., *13*, 603 (1907). J. SACK, Pharm. Weekbl. (1911), p. 307. Ophiocaulon cissampeloides: FICKENDEY, Ztsch. angew, Chem., *23*, 2166 (1910). — 2) DUNSTAN u. HENRY, Proc. Roy. Soc. London, *68*, 374 (1901); Chem. News, *81*, 301 (1900); *84*, 26 (1901); Phil. Trans. Roy. Soc., *205*, 515 (1901). — 3) EASTERFIELD u. ASTON, Proc. Chem. Soc., *19*, 191 (1903). SKEY, Chem. News, *27*, 190 (1873); Ber. chem. Ges., *6*, 627 (1873). — 4) FR. B. POWER u. FR. TUTIN, Journ. Amer. Chem. Soc., *28*, 1170 (1906). — 5) W. GRESHOFF, Arch. Pharm., *244*, 397 (1906); Pharm. Weekbl. (1906), Nr. 39, p. 1030; Ebenda, *47*, 146 (1910); Rep. Brit. Assoc. Sci. York (1906), p. 138. DUNSTAN u. HENRY, Ebenda, p. 145. E. SCHAER, Schweiz. Woch. Chem. Pharm.

vollständige Liste aller einschlägigen Vorkommnisse hier zu geben, die um so unnötiger ist, als es sich augenscheinlich um Stoffe handelt, die über alle Gruppen des Pflanzenreiches, mit alleiniger Ausnahme der Algen und Moose, verbreitet sind. So wurde Blausäure aus Hutpilzen: Marasmius, Clitocybe, Collybia und Pleurotus porrigens (1), aber auch von einem Mucor (2) erhalten; ferner aus Farnen, wo sie durch GRESHOFF (3) zuerst in jungen Pteridium aquilinumblättern, später aber auch bei Cystopteris- und Davalliaarten aufgefunden worden ist; von monocotyledonen Gruppen seien die Araceen erwähnt, wo Cyanwasserstoff besonders in den grünen Organen sehr verbreitet vorkommt; bei Arum maculatum (4), bei verschiedenen tropischen Formen, wie Cyrtosperma Mercusii, Lasia Zollingeri, Alocasia macrorrhiza u. a. durch ROMBURGH und TREUB nachgewiesen; bei der Commelinacee Tinantia fugax (5); ferner von Dicotyledonen bei Aquilegia nach JORISSEN, bei der Berberidacee Nandina domestica (6), nicht aber in Berberis, Epimedium und Podophyllum; bei beiden Genera der Calycanthaceen: Calycanthus und Chimonanthus (7), bei Papaver nudicaule (8), bei verschiedenen Plectronia-Arten (Rubiaceae) nach TREUB, bei Centaurea Crocodylium L. nach MIRANDE (5).

Die Frage nach der physiologischen Rolle der Cyanhydringlucoside im Stoffwechsel, die namentlich durch die bedeutungsvollen Untersuchungen von TREUB (9) in den Vordergrund des Interesses gerückt worden ist, befindet sich in vollem Flusse, und ein abschließendes Urteil ist derzeit kaum möglich. Jedenfalls geht aus den Erfahrungen TREUBS an Phaseolus lunatus, Pangium, Indigofera, Alocasia soviel hervor, daß um so reichlicher Blausäure in den Blattorganen gebildet wird, je reger der Eiweißstoffwechsel ist. Und wenn in den panachierten Blättern der Alocasia macrorrhiza die CNH-Bildung an die grünen Partien gebunden ist, wie die Fixierung der Localisation mit Hilfe der Berlinerblauprobe sehr schön zeigte, so bedeutet dies so viel, als daß daselbst die Umsetzung stickstoffhaltiger Materialien allein eine rege ist. Wenn die Blätter älter werden, so nimmt die CNH-Bildung ab; vor dem Abfallen der Blätter sind dieselben in der Regel frei von CNH. Auf Grund mikrochemischer Erfahrungen ist PECHE (10) geneigt, die Chloroplasten als Bildungsstätten der CNH anzusehen. Dieser anscheinende Zusammenhang mit der Proteinsynthese machte sich auch in den ausführlichen Untersuchungen von RAVENNA an Sorghum geltend, wo ebenfalls die meiste CNH in den Blättern auftrat, vom Morgen bis nachmittags eine Zunahme zeigte, so daß dieser Forscher annahm, daß sie sich unter Mitwirkung von Nitraten und Kohlenhydraten am Lichte bilde (11). Auch darin geht die Cyanogenese parallel mit der Proteinbildung, daß sie sich nach Verletzungen

---

(1910), p. 645. J. M. PETRIE, Linn. Soc. N. S. Wales (1912), *37*, 220. T. A. HENRY, Sci. Progress, Nr. 1, July 1906. ROSENTHALER, Schweiz. Apoth.-Ztg., *57*, 267 (1919).

1) M. GRESHOFF, Pharm. Weekbl., *46*, 1418 (1909). PARISOT u. J. VERNIER, Bull. Soc. Mycol., *29*, 332 (1913). — 2) GUYOT, Bull. Soc. bot. Genève (2), *7*, Nr. 3/4 (1915). — 3) GRESHOFF, Pharm. Weekbl., *45*, 770 (1908); Kew Bulletin (1909), p. 397. — 4) JORISSEN, Bull. Acad. Roy. Belg. (3), *7*, 256 (1884). HÉBERT u. HEIM, Assoc. Franc. Av. Sci. (1909), 352. — 5) M. MIRANDE, Compt. rend., *155*, 925 (1912). — 6) J. DEKKER, Pharm. Weekbl., *43*, 942 (1906). — 7) MIRANDE, Compt. rend., *155*, 783 (1912). — 8) MIRANDE, Ebenda, *157*, 727 (1913). — 9) M. TREUB, Ann. Jard. Bot. Buitenzorg (2), *6*, 107; Ebenda, 79 (1907); *8*, 85 (1909). — 10) K. PECHE, Sitz.ber. Wien. Akad., *121*, 33 (1912). — 11) C. RAVENNA u. A. PELI, Gazz. chim. ital., *37*, II, 586 (1907). RAVENNA u. M. ZAMORANI, Ann. di Bot., *8*, 51 (1910); Staz. Sper. Agr. Ital., *42*, 397 (1909); Accad. Linc. Roma (5,) *18*, II, 283 (1909). RAVENNA u. G. BOSINELLI, Ebenda, *21*, II, 286 (1912).

steigert und bei Natronsalpeterdüngung zunimmt. Letzteres beobachteten auch SCHRÖDER und DAMMANN (1). RAVENNA schloß sich hinsichtlich der Deutung dieser Verhältnisse TREUB in der Meinung an, daß die Blausäure eine Etappe auf dem Wege von Nitraten über Amide zum Eiweiß sei. Er sah sich in dieser Meinung durch die Beobachtung bestärkt, daß bei Inoculation von Asparaginlösung in die Pflanzen eine Abnahme der CNH-Bildung erfolgt. Doch war CNH-Abnahme auch bei Einverleibung von aromatischen Stoffen zu sehen und kommt offenbar bei allen Anlässen in Betracht, wo irgendwie die Eiweißsynthese eine quantitative Beeinträchtigung erfährt. Nach DEZANI (2) sollen übrigens kleine Dosen von CNH bei Injection in Pflanzen durch Umwandlung verschwinden. Im Tierleibe erfolgt Entgiftung von Blausäure durch schwefelabspaltende Substanzen (3).

Auch DUNSTAN und HENRY, sowie GRESHOFF (4) sind uneingeschränkt der Ansicht beigetreten, daß die Blausäure ein Glied des intermediären synthetischen Eiweißstoffwechsels sei. Es läßt sich wohl als chemisch zulässige Vorstellung hören, daß während der lebhaften kohlensäurereduzierenden Tätigkeit der Chloroplasten im Lichte bei Gegenwart von Ammoniak, Kondensationsprodukte von Formaldehyd und Ammoniak, wie Formaldoxim $CH_2:NOH$ entstehen, die durch Wasserabspaltung leicht Blausäure liefern würden. Doch sind dies Hypothesen ohne reelle Stütze; es ist ebenso leicht möglich, daß CNH sekundär aus komplexeren Stickstoffverbindungen irgendwie entsteht. Wenn es sich bewahrheiten würde, daß manche Bacterien, wie es von EMERSON und von CLAWSON (5) für Pyocyaneus behauptet worden ist, die Fähigkeit besitzen auf Eiweißnährboden bei geeigneten Bedingungen (saure Reaktion des Substrates) Blausäure zu bilden, so könnten solche Vorgänge nicht geringe Wichtigkeit besitzen, da ja dann allgemein die Möglichkeit bestände, daß aus Aminoderivaten CNH gebildet wird (6). Die Beobachtung des Eiweißumsatzes bei Reifung und Keimung der Samen, von der man in dieser Hinsicht vielleicht Aufklärung erwarten könnte, haben aber bisher ebenfalls keinen tieferen Einblick in die Sachlage gewährt. In der Mandel erscheint nach PORTES (7) das Amygdalin schon sehr früh. Nach LEHMANN scheint anfangs das Laurocerasin vorzuherrschen, welches aber bei der Reife verschwindet. PLATO (8) stellte fest, wie bei den süßen Mandelvarietäten das anfangs reichlich vorhandene Glucosid wieder schwindet, während es bei der bitteren Mandel bis zur Reife zunimmt. Bei der Keimung scheint nach den Angaben von GUIGNARD und von RAVENNA (9) die

1) J. SCHRÖDER u. H. DAMMANN, Chem.-Ztg., *35*, 1436 (1911); Revista del Instituto de Agronom. Montevideo, *8*, 123 (1911). — 2) S. DEZANI, Arch. Farm. Sper., *16*, 539 (1913). Blausäure wird von grünen Pflanzen in relativ sehr hohen Dosen vertragen; vgl. J. COTTE, Compt. rend. Soc. Biol., *77*, 185 (1914). — 3) J. HEBTING, Biochem. Ztsch., *28*, 208 (1910). — 4) W. DUNSTAN u. T. A. HENRY, Rep. Brit. Assoc. Adv. Sci. York (1906), p. 145. M. GRESHOFF, Ebenda, p. 138. — 5) H. W. EMERSON, H. P. CADY u. E. H. S. BAILEY, Journ. Biol. Chem., *15*, 415 (1913). B. J. CLAWSON u. C. YOUNG, Ebenda, p. 419. — 6) Oxydation von Aminosäuren zu Cyaniden: vgl. DAKIN, Biochem. Journ., *10*, 319 (1916). Vielleicht hat aber auch die Beobachtung von JORISSEN, Bull. Ac. Roy. Belg., 1914, p. 130, über Entstehung von CNH aus Acetondicarbonsäure oder Citronensäure mit salpetriger Säure biochemische Bedeutung. Reduktion von CNH zu Methylamin: BARRATT u. TITLEY, Journ. Chem. Soc., *115*, 902 (1919). — 7) PORTES, Compt. rend., *85*, 81 (1877). — 8) G. DE PLATO, Annal. Staz. Sper. Agr. Roma (2), *4*, 117 (1910). — 9) L. GUIGNARD, Compt. rend., *147*, 1023 (1908). RAVENNA u. M. ZAMORANI, Atti Acc. Linc. (5), *19*, II, 356 (1910). RAVENNA u. C. VECCHI, Ebenda, *20*, II, 491 u. 74 (1911); Ebenda (5), *23*, II, 222 (1914); Ebenda, p. 302. Auch M. SOAVE, Ann. Acc. Agricolt. Torino, *49* (1906).

Sache so zu liegen, daß anfangs ein Teil der Glucoside verschwindet, nach Verlauf von 10 Tagen aber unter dem Einflusse der Assimilation im Lichte die Abnahme stillsteht und sodann wieder Zunahme erfolgt. Auch bei der fast amygdalinfreien süßen Mandel sah SOAVE (**1**) bei der Keimung sowohl im Dunklen wie im Licht, mit dem Beginn der Entwicklung geringe Mengen von CNH-Glucosid und Emulsin wiedererscheinen.

Nach COOLEY (**2**) soll die Rinde von Prunus virginiana im Herbst am reichsten an Cyanhydringlucosiden sein. Hinsichtlich des relativen Glucosidgehaltes älterer und jüngerer Rinde wurden verschiedene Ansichten geäußert (**3**). Laurocerasusblätter enthalten im Sommer am meisten an Glucosid; die Darreichung von Nährsalzen fördert die CNH-Bildung, hingegen konnte in neueren Untersuchungen ein Unterschied zugunsten von Sonnenblättern gegenüber Schattenblättern nicht konstatiert werden (**4**).

Für Prunus Padus hat TUMA (**5**) beobachtet, daß der CNH-Gehalt der Blattknospen etwa doppelt so groß ist, als in entwickelten Blättern. Spätere Untersuchungen von VERSCHAFFELT (**6**) ergaben, daß während des Öffnens der Blattknospen von Pr. Padus und Laurocerasus die absolute Menge der Blausäure zunimmt, der prozentische Gehalt sich jedoch kaum ändert. Aus den unmittelbar den Knospen benachbarten Teilen der Zweige scheint der Zuwachs an CNH nicht zu stammen. Ein Lichteinfluß hinsichtlich der CNH-Bildung ließ sich in den untersuchten Entwicklungsstadien nicht feststellen. Früher hatte VAN DER VEN (**7**) behauptet, daß der CNH-Gehalt durch Verdunkeln herabgesetzt werde. Bemerkt sei, daß VERSCHAFFELT die CNH in der Weise bestimmte, daß das Untersuchungsmaterial vorher auf 60° erhitzt wurde, wobei die Organe getötet, das Emulsin jedoch nicht zerstört werden sollte. Dieser Prozeß wurde in längeren Intervallen wiederholt, so daß während derselben eine Emulsinwirkung auf vorhandenes Amygdalin möglich war. Doch könnte immerhin eine Herabminderung der Emulsinwirkung durch das Erhitzen erfolgt sein.

Das Sambunigrin nimmt nach GUIGNARD (**8**) in älteren Blättern nur wenig ab und ist im abgefallenen Laube nachweisbar. Ältere Zweigrinden enthalten weniger Glucosid als jüngere, wegen der Massenzunahme der Organe. Aus den Früchten schwindet das Glucosid mit der Reife. Zu Beginn des Winters war in den Knospen der Glucosidgehalt nicht größer als in der Rinde. Bei Sambucus gelang RAVENNA (**9**) der Beweis eines Zusammenhanges von Nitratverarbeitung und CNH-Bildung nicht.

Die Pfropfversuche von GUIGNARD (**10**) konnten eine Wanderung des cyanogenetischen Glucosides aus dem Pfropfreis in die Unterlage oder umgekehrt nicht nachweisen.

---

1) M. SOAVE, Nuov. Giornale Bot. Ital., *6*, 219 (1899); Chem. Zentr. (1899), I, 206. — **2**) GR. COOLEY, Just (1897), II, 24. — **3**) Vgl. STEVENS u. JUDY, Pharm. Rdsch., *13*, 204 (1895). DOHME u. ENGELHARDT, Ebenda, p. 260; Ebenda (1896), p. 13. STEVENS, Just (1896), II, 472. — **4**) D. H. WESTER, Ber. pharm. Ges., *24*, 123 (1914). A. JUILLET, Journ. Pharm. et Chim. (7), *8*, 253 (1913). SOUBEIRAN, LEONARD, Ebenda (4), *25*, 201 (1877). — **5**) E. TUMA, Chem. Zentr. (1893), I, 260. — **6**) E. VERSCHAFFELT, Kgl. Ak. Amsterdam, 25. Juni 1902. — **7**) VAN DER VEN, Nederl. Tijdschr. Pharm., *10*, 239 (1898). — **8**) L. GUIGNARD, Compt. rend., *141*, 1193 (1905). — **9**) C. RAVENNA u. M. TONEGUTTI, Staz. Sper. Agr. Ital., *42*, 855 (1909). — **10**) L. GUIGNARD, Compt. rend., *145*, 1376 (1907); Ann. Sci. Natur. (9), *6*, 261 (1907).

Die Beobachtung von JORISSEN (1), wonach bei Behandlung von Morphin, Brucin, Vanillin mit überschüssiger Salpetersäure CNH auftreten soll, läßt sich nicht biochemisch verwerten.

Dreiundsechzigstes Kapitel: **Pyridin- und Chinolinbasen im Pflanzenreiche.**

§ 1.

Allgemeine Orientierung.

Ohne Analogie im tierischen Stoffwechsel, und dem Pflanzenreiche durchaus eigentümlich ist das Vorkommen einer bedeutenden Zahl heterocyclischer Stickstoffverbindungen, welche sich vom Pyridin, Chinolin und Isochinolin ableiten lassen und die sämtlich ausgeprägt basischen Charakter besitzen. Sie bilden die Hauptmasse jener Pflanzenstoffe, welche gemeiniglich als „Pflanzenalkaloide" bezeichnet werden. Soviel derzeit bekannt, sind diese Basen, die fast stets nur in geringer Menge vorkommen, keine Produkte, die allgemein anzunehmenden Stoffwechselvorgängen ihre Entstehung verdanken. Sie fehlen den Thallophyten vielleicht vollständig, sind für Algen und Moose nicht bekannt, für die Pilze mindestens zweifelhaft und kommen bei den Farnen und Gymnospermen nur sporadisch vor. Auch sind Monocotyledonen entschieden seltener alkaloidführend als Dicotyledonen. Unter den letzteren sind es besonders die Ordnungen der Ranales (Ranunculaceae, Berberidaceae, Menispermaceae), der Rhoeadales (Papaveraceae, Fumariaceae), vor allem aber sympetale Gruppen, wie die Contortae (Loganiaceae, Apocynaceae, Asclepiadaceae), die Tubiflorae und Rubiaceae, welche durch Häufigkeit und Mannigfaltigkeit an Pyridinobasen und Chinolinbasen hervorragen. Außerdem bieten zahlreiche vereinzelte Gruppen zerstreute Vorkommnisse von Alkaloiden. Vielleicht ist die sporadische Verbreitung dieser Basen, die Inkonstanz ihres Auftretens bei nahe verwandten Pflanzen ein Zeichen dafür, daß es sich bei der Bildung solcher Stoffe um Prozesse handelt, die nicht jedem Zellplasma eigen sind, sondern mehr sekundären Charakter haben. Doch ist Vorsicht bei solchen Schlüssen geboten.

So wenig wir auch heute über die Konstitution der meisten Pflanzenalkaloide orientiert sind, so scheint es sich doch herauszustellen, daß sehr häufig die systematische Verwandtschaft alkaloidführender Pflanzen sich in einer chemischen Verwandtschaft der betreffenden Basen äußert. Ich erinnere diesbezüglich an das häufige Vorkommen von Berberin und seiner Verwandten bei den Rhoeadales und Ranales, an die nahen Beziehungen ganzer Alkaloidgruppen bei den Solanaceen, Cinchoneen und den Strychnos-Arten usw. Es ist ein durchaus beachtenswertes Prinzip, bei der chemischen Erforschung der Konstitution nicht näher bekannter Basen die Alkaloide nahe verwandter Pflanzen als erste

---

1) A. JORISSEN, Bull. Acad. Roy. Belg. (1910), p. 224. Cyanverbindungen im Tabakrauch: F. TOTH, Chem.-Ztg., *35*, 1262 (1911). K. B. LEHMANN u. K. GUNDERMANN, Arch. Hyg., *76*, 98 (1912).

orientierende Anhaltspunkte zu benutzen. Sehr oft führt dieselbe Pflanzenspezies eine ganze Gruppe von einander nahestehenden Basen gemeinsam, wie die bekannten Beispiele des Papavermilchsaftes und der Cinchonarinden zeigen.

Die erste Pflanzenbase, deren Eigenschaften man genauer kennen lernte, war das Morphin, welches F. W. SERTUERNER, Apotheker zu Einbeck in Hannover, aus Opium rein dargestellt hat, worüber er 1805 zuerst berichtete (**1**).

Er beschrieb das „Morphium" direkt als eine „neue saltzfähige Grundlage", verglich sie mit inorganischen Alkalien und bezog ihre chemische Natur auf eine Ähnlichkeit mit Ammoniak. Diese Entdeckung lenkte sehr bald die Aufmerksamkeit der damals führenden Chemiker Frankreichs auf sich; 1817 folgte darauf die Auffindung des Narcotins durch ROBIQUET (**2**), 1818 die Entdeckung des Strychnins und sodann auch des Brucins durch PELLETIER und CAVENTOU, 1820 die Darstellung von Chinin und Cinchonin usf., so daß DUMAS und PELLETIER (**3**) 4 Jahre später bereits über Darstellung und Elementaranalyse von neun wohlcharakterisierten Pflanzenbasen berichten konnten, und CANDOLLE (**4**) 1830 die Zahl der Pflanzenalkalien auf 24 bezifferte. Die Bezeichnung „Alkaloide" wurde schon 1819 von MEISSNER und von BONASTRE verwendet (**5**), scheint sich aber erst seit den Arbeiten von HENRY und PLISSON (**6**) eingebürgert zu haben. Die Zahl der bekannten Pflanzenbasen hat heute die Zahl von 200 weit überschritten.

LIEBIG (**7**), welcher die elementare Zusammensetzung der damals bekannten Alkaloide nach genauen Methoden feststellte, war der Meinung, daß es sich in den Pflanzenbasen um Ammoniak handle, in welchem ein H-Atom durch ein organisches Radikal ersetzt sei. Die glänzenden Arbeiten von WURTZ und HOFMANN (**8**) über die Bildungsweise der primären, sekundären und tertiären Amine, sowie der Ammoniumbasen befestigte diese Art der Anschauung, nachdem es sich zeigen ließ, daß sich die meisten Alkaloide wie tertiäre Basen der Form $N \begin{smallmatrix} \diagup R_1 \\ - R_2 \\ \diagdown R_3 \end{smallmatrix}$ verhalten. Einen Umschwung bahnte aber schon zu dieser Zeit die Entdeckung von GERHARDT (**9**) an, daß bei der Destillation von Chinin und Cinchonin mit Ätzkali eine Base C_9H_7N entsteht, die er „Quinoleine" nannte. LIEBIG (**10**) zeigte, daß dieses Chinolin identisch ist mit dem schon 1834 durch RUNGE (**11**) aus dem Stein-

---

1) F. SERTUERNER, Trommsdorffs Journ. Pharm., *13*, 1 u. 234; *14*, 1 u. 47; *20*, 1 u. 99. Ferner: Über das Morphium, eine neue saltzfähige Grundlage und die Mekonsäure als Hauptbestandteile des Opiums (1817); Gilberts Annal., *55*, 56 (1817). DEROSNE, Ann. Chim. et Phys., *45*, 257 (1803), hatte die Substanz vielleicht schon in Händen gehabt, ohne ihre Eigenschaften zu erkennen. Zur Geschichte der ersten Entdeckungen: Berzelius Jahresber., *1*, 94 (1822). H. PETERS, Chem.-Ztg. (1905), Nr. 23, p. 304. — **2**) ROBIQUET, Ann. Chim. et Phys. (2), *5*, 575 (1817). — **3**) DUMAS u. PELLETIER, Ebenda (2), *24*, 163 (1823). — **4**) CANDOLLE, Physiologie (1833), I, 315. — **5**) MEISSNER, Schweigg. Journ., *25*, 381 (1819). BONASTRE, Journ. de Pharm., *10*, 118 (1824). — **6**) HENRY fils und PLISSON, Ann. Chim. et Phys. (2), *35*, 187 (1827). Zur Geschichte auch: J. MOLESCHOTT, Physiol. d. Stoffwechsels, Erlangen (1851), p. 299. — **7**) LIEBIG, Pogg. Ann., *21*, 1 (1831); Ann. Chim. et Phys. (2), *47*, 147 (1831). CH. MATTEUCCI, Ebenda (2), *55*, 317 (1834). REGNAULT, Ebenda, *68*, 113 (1838). — **8**) AD. WURTZ, Ann. Chim. et Phys. (3), *30*, 443 (1850). A. W. HOFMANN, Ebenda, *30*, 87 (1850). — **9**) GERHARDT, Lieb. Ann., *42*, 511; *44*, 279 (1843). — **10**) LIEBIG, Journ. prakt. Chem., *34*, 384 (1845). — **11**) F. RUNGE, Pogg. Ann., *31*, 65 (1834).

kohlendestillate dargestellten „Leukol". In dieselbe Zeit fällt auch die Entdeckung des Pyridins und der verwandten Basen in den trockenen Destillationsprodukten von Knochen¦ durch ANDERSON (1), dessen Arbeiten sich an die älteren interessanten Beobachtungen von UNVERDORBEN (2) anschlossen. In der Folge wurde Pyridin als Produkt derDestillation zahlreicher Alkaloide mit Ätzkali erhalten, und es wurde infolgedessen mehrfach, z. B. von KÖNIGS (3), der Versuch gemacht, die Alkaloide direkt als vom Pyridin abzuleitende Pflanzenstoffe zu definieren. Es dürfte jedoch in Anlehnung an den älteren freieren Sprachgebrauch, wie bei WURTZ und anderen älteren Chemikern, empfehlenswerter sein, die Bezeichnung „Alkaloid" ähnlich wie „Zucker", „Eiweiß" nicht zu einem streng wissenschaftlichen Gruppenbegriff umzuformen, sondern allgemein für Pflanzenstoffe basischer Natur zu gebrauchen. In neuerer Zeit hat die Alkaloidchemie dadurch eine wichtige Förderung erfahren, daß man das von HOOGEWERFF und VAN DORP (4) 1885 entdeckte Isochinolin als Muttersubstanz einer Reihe von Alkaloiden nachwies, und es wahrscheinlich machte, daß die Basen der Morphingruppe einen Phenanthrenkern enthalten. Ferner zeigte es sich, daß manche Basen, wie das Hygrin, überhaupt keinen Sechserring enthalten, sondern Pyrrolderivate darstellen. Schließlich stehen die als Betaine benannten zyklischen N-haltigen Verbindungen zu den Alkaloiden wahrscheinlich in naher physiologischer Beziehung.

Wesentlichen Aufschwung brachten der Chemie der Alkaloide in den letzten Dezennien die zahlreichen erfolggekrönten Versuche, Synthesen der natürlich vorkommenden Basen zu bewerkstelligen. Hiervon war die erste die gelungene Synthese des natürlichen Coniins (1886) durch LADENBURG (5).

Hinsichtlich der Einteilung ist es derzeit noch nicht möglich, ein rein chemisches System anzuwenden und es ist vorzuziehen, die Basen nach ihrer Herkunft, dem Pflanzensystem folgend, abzuhandeln, woran die Aussonderung einiger besser bekannten Alkaloidgruppen wie der Chinolingruppe, Isochinolingruppe, Morpholin- oder Phenanthrengruppe, nicht viel ändert. Ein solches Vorgehen haben die meisten modernen Zusammenstellungen der Alkaloidchemie (6) befolgt.

§ 2.

Darstellung, Nachweis und Vorkommen von Alkaloiden.

Allgemeine Regeln für die Darstellung von Pflanzenalkaloiden lassen sich nicht geben und oft sind die Schwierigkeiten, in speziellen Fällen

---

1) TH. ANDERSON, Journ. prakt. Chem., *45*, 153 (1848); Lieb. Ann., *80*, 44 (1851); *105*, 335 (1858); Ann. Chim. et Phys. (3), *34*, 332 (1852). — 2) O. UNVERDORBEN, Pogg. Ann., *8*, 253 (1826); *9*, 59 (1827). — 3) W. KÖNIGS, Studien über die Alkaloide, München 1880. WISCHNEGRADSKY, Ber. chem. Ges., *13*, 367 (1880). — 4) S. HOOGEWERFF u. W. A. VAN DORP, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *4*, 125 (1885). Synthesen des Isochinolins: S. GABRIEL, Ber. chem. Ges., *19*, 1653 (1886). C. POMERANZ, Monatsh. Chem., *15*, 299 (1894). — 5) LADENBURG, Ber. chem. Ges., *22*, 1403 (1889). Übersicht über die Alkaloidsynthesen in H. BAUER, Der heutige Stand der Synthese von Pflanzenalkaloiden. Braunschweig 1913 (Die Wissenschaft, Nr. 51). — 6) Lit. A. PICTET, Die Pflanzenalkaloide. In deutscher Bearbeitung von R. WOLFFENSTEIN (1900). BRÜHL, HJELT u. ASCHAN, Die Pflanzenalkaloide (1900). Sep. aus ROSCOE-SCHORLEMMER, Lehrb. d. organ. Chem., Bd. VIII. GUARESCHI, Einführ. in die Stud. der Alkaloide (1896). J. SCHMIDT, Über die Erforsch. der

Alkaloide nachzuweisen, keine geringen (1). Gewisse flüchtige Basen, wie Coniin oder Nicotin, lassen sich aus dem mit Alkali digerierten Material im Wasserdampfstrome abdestillieren und im Destillate leicht nachweisen. Eine Reihe von Basen, wie Morphin, Thebain, können an charakteristischen Sublimaten erkannt werden, indem sie unzersetzt sublimierbar sind (2). Im Wasserextrakte der Pflanzenteile finden sich wohl die meisten Alkaloide, wo ihre Existenz durch Niederschläge mit Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure in salzsaurer Lösung und mit anderen „Alkaloidreagentien", sowie durch den bitteren Geschmack und die toxischen Eigenschaften häufig erschlossen werden kann. Man gewinnt oft Alkaloide ziemlich rein, wenn man das Material mit schwach angesäuertem Wasser erschöpft, das Extrakt neutralisiert, einengt und nach vorherigem Zusatz von Alkali mit Äther ausschüttelt. Besonders hat sich Chloroform als Extraktionsmittel bewährt, da sich darin die meisten Alkaloide am besten lösen. Andere Lösungsmittel sind nicht so allgemein anwendbar (3). Eine von BECUKRTS und MÜLLER (4) ermittelte Löslichkeitstabelle für eine Reihe wichtiger Alkaloide sei auszugsweise wiedergegeben. (1 Teil Alkaloid löslich in x Teilen Solvens.)

	Äther	Benzol	Chloroform	Petroläther	Tetrachlorkohlenst.	Wasser
Aconitin	69,4	unt. 1 + 1	unt. 1 + 1	4727,9	50,2	1845,7
Atropin	45,3	25,05	1,47	1211,7	151,2	56,1
Brucin	133,5	90,1	unt. 1 + 1	1140,5	1286,4	1775,8
Chinidin . . .	128,8	40,8	unt. 1 + 1	4155,3	177,0	4943,0
Chininhydrat . .	61,7	486,9	unt. 1 + 1	9750,7	491,6	174,2
Cinchonidin . .	474,5	1010,2	10,75	2103,1	1967,0	3918,8
Cinchonin . . .	1000,8	1833,8	143,3	2985,9	2770,1	4182,6
Cocain	8,62	1,0	unt. 1 + 1	42,2	unt. 1 + 1	563,3
Colchicin . . .	796,2	106,5	unt. 1 + 1	1737,1	829,6	10,4
Hydrastin . . .	197,3	11,25	unt. 1 + 1	1366,1	810,9	30000
Hyoscyamin . .	49,5	130,0	unt. 1 + 1	1018,8	1722,7	281,5
Morphin . . .	7632,1	1599,1	1525,5	1170,7	6396,4	3522,8
Strychnin . . .	2317,4	129,9	unt. 1 + 1	10715,5	632,0	4804,2

Die folgenden Angaben, die sich teilweise auf andere Lösungsmittel beziehen, sind einer neueren Arbeit von SCHAEFER (5) entlehnt:

Konstitut. und die Versuche zur Synthese der Pflanzenalkaloide (1900); Pflanzenalkaloide in Abderhaldens biochem. Handlex., *5*, p. 1 (1911). WINTERSTEIN u. TRIER, Die Pflanzenalkaloide. Berlin 1912. L. SPIEGEL, Biochem. Zentr., *5*, 97 (1906). WINTERSTEIN, Biochem. Handlex., *4*, 813 (1911). O. A. OESTERLE, Grundriß der Pharmakochemie. Berlin 1909. T. A. HENRY, The Plant Alkaloids. London 1913.

1) Übersicht bei J. SCHMIDT, Abderhaldens Handb., *2*, 904 (1910). V. GRAFE, Ebenda, *6*, 108 (1912). — 2) Hierzu W. BLYTH, Journ. Pharm. et Chim. (4), *29*, 105 (1879). — 3) Löslichkeit u. Extraktion von Alkaloiden: A. LÖSCH, Chem. Zentr. (1879), p. 812. A. H. LAFEAN, Just (1881), I, 69 [Alkohol]. E. SPRINGER, Pharm. Ztg., *47*, 82; Apoth.-Ztg., *17*, 225 (1902). GORDIN, Arch. Pharm., *239*, 214 (1901). PROELSS, Apoth.-Ztg., *16*, 434 (1901). C. KIPPENBERGER, Ztsch. analyt. Chem., *39*, 290 (1900). Alkohol. Weinsäure: M. H. WEBSTER, Amer. Journ. Pharm., *79*, 301 (1907). LAUNOY, Compt. rend. *165*, 360 (1917). O. TUNMANN, Apoth.-Ztg., *33*, 443 (1918). REUTTER DE ROSEMONT, Schweiz. Apoth.-Ztg., *56*, 668 (1918). HEIDUSCHKA, Pharm.-Ztg., *64*, 5; Apoth.-Ztg., *34*, 134 (1919). Erkennung mehrerer Alkaloide in derselben Lösung: FILIPPI, Arch. Farm. sper., *22*, 120 (1916). — 4) H. BECKURTS u. W. MÜLLER, Apoth.-Ztg., *18*, 208 (1903). — 5) GEO. L. SCHAEFER, Amer. Journ. Pharm., *85*, 439 (1913). Löslichkeit in Anilin, Pyridin usw.: M. SCHOLTZ, Arch. Pharm., *250*, 418 (1912). Löslichkeitsbeeinflussung, hydrolyt. Spaltung: L. WEIN, Dissert. München 1911.

	Äthyl-alkoh.	Methyl-alkoh.	Chloroform	Benzol	1 T. Äthylalk. + 4 T. Chlf.	1 T. Äthylalk. + 4 T. Benzol	1 T. Methylalk. + 4 T. Chlf.	1 T. Methylalk. + 4 T. Benzol
Morphin . .	1:258	1:15	1:2500	unl.	1:150	1:500	1:22	1:40
Kodein . . .	1:2	1:2	1:0,5	1:10	1:1	1:1,5	1:1	1:1
Chinin . . .	1:0,75	1:1,5	1:2	1:180	1:2	1:2	1:3	1:4
Cinchonidin .	1:25	1:17	1:3,5	1:900	1:3,5	1:22	1:3,5	1:9
Cinchonin .	1:205	1:160	1:110	1:2000	1:18	1:75	1:16	1:40
Chinidin . .	1:45	1:150	1:4	1:84	1:3	1:8	1:4	1:15
Strychnin .	1:182	1:250	1:6,5	1:150	1:4	1:20	1:4	1:15
Brucin . . .	1:1,5	1:1	1:5	1:60	1:3	1:3	1:1,5	1:2

Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff sind nicht immer ganz indifferente Agentien.

Von den physikalischen Eigenschaften der Alkaloide ist besonders die optische Aktivität vieler Pflanzenbasen praktisch sehr wichtig, auf die schon BOUCHARDAT (1) sein Augenmerk gelenkt hatte. DOBBIE mit LAUDER und FOX, sowie MICHAUD, HENRI und andere Forscher (2) haben die Untersuchung der Absorptionsspektra der Alkaloide im Ultraviolett zu Erforschung der Konstitution sehr erfolgreich herangezogen. Versuche, die für die einzelnen Alkaloide charakteristischen Brechungsindices mit Hilfe einer mikroskopischen Methode zu ermitteln, rühren von KLEY (3) her. Weitere Studien, die in manchen Fällen dem Alkaloidchemiker wichtige Dienste zu leisten vermögen, betreffen die Bestimmung der Dissoziationskonstante (4), die Oberflächenspannung der Alkaloide, welche bemerkenswerte Beziehungen zwischen physiologischer Wirkung und Oberflächenaktivität zeigt (5), sowie die bei der Alkaloiddarstellung einflußreichen Adsorptionserscheinungen (6).

Bezüglich der wissenschaftlichen Methoden die Krystallform zur Identitätsbestimmung von Alkaloiden zu benutzen, sei auf die Arbeit von SCHWANTKE (7) verwiesen.

Die Lokalisation des natürlichen Vorkommens der Alkaloide bietet die größte Mannigfaltigkeit. Wie es Pflanzen gibt, in denen kaum ein Organ alkaloidfrei genannt werden kann, so ist in anderen Fällen der Alkaloidgehalt auf den Samen, die Rinde oder auf unterirdische Reservestoffbehälter beschränkt. Zur Konstatierung des Vorkommens der Alkaloide in den Geweben hat man große Sorgfalt darauf verwendet, mikroskopische Methoden zum Nachweise der Alkaloide überhaupt, sowie einzelner spezieller Alkaloide ausfindig zu machen (8). ERRERA (9) mit CLAUTRIAU arbeitete

1) BOUCHARDAT, Ann. Chim. et Phys. (3), *9*, 213 (1843). — 2) J. DOBBIE u. A. LAUDER, Proc. Chem. Soc., *19*, 7 (1903). DOBBIE u. J. FOX, Journ. Chem. Soc., *103*, 1193 (1913); *101*, 77 (1912). J. E. PURVIS, Ebenda, *97*, 1035 (1910). G. MICHAUD, Arch. Sci. phys. Genève (4), *33*, 498 (1912). M. GOMPEL u. V. HENRI, Compt. rend., *156*, 1541 (1913). DOBBIE u. FOX, Journ. Chem. Soc., *105*, 1639 (1914). Fluoreszenz: R. HELLER, Internat. Ztsch. phys.-chem. Biol., *2*, 397 (1916). — 3) P. KLEY, Rec. Trav. chim. Pays Bas, *22*, 367 (1904). — 4) WEISSE u. MEYER-LÉVY, Journ. chim. phys., *14*, 261 (1916). Vgl. auch DUTOIT u. MEYER-LÉVY, Ebenda, p. 353. — 5) BERCZELLER u. SEINER, Biochem. Ztsch., *84*, 80 (1917). — 6) PALME u. WINBERG, Arch. Pharm., *254*, 537 (1916). — 7) K. SCHWANTKE, Ztsch. f. Krystallographie, *46*, 73 (1909). — 8) Zusammenstellung bei O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie. Berlin 1913, p. 262. H. MOLISCH, Mikrochemie der Pflanze. Jena 1913, p. 252. Histochemie der pflanzl. Genußmittel. Jena 1891. — 9) L. ERRERA, MAISTRIAU u. G. CLAUTRIAU, Rec. Instit. Bot. Brux., *2*, 147, 189 (1906); Ann. Soc. Belg. Micr., *13*, 73 (1889).

eine allgemeine Methode aus, unter Benutzung der Fällung vorhandener Alkaloide mit Jodjodkalium, wobei man Kontrollpräparate anzufertigen hat, in denen durch Extraktion der Alkaloide mit weinsaurem Alkohol die Art, in der anwesende Eiweißkörper mit der Jodlösung reagieren, festgestellt wird. Auch WESTER (1) findet, daß von allen Methoden, allgemein mikrochemisch Alkaloide an ihrer Bildungsstelle in den Geweben nachzuweisen, die Anwendung von Jodjodkalium oder Joddampf den Vorzug verdient. Jedoch sind negative Resultate bei der Jodjodkaliummethode nur mit Vorsicht zu verwerten, da manche Basen mit diesem Reagens schlecht oder gar nicht gefällt werden. Auch Täuschungen bei Schätzung der Menge der vorhandenen Alkaloide sind nicht ausgeschlossen. BARTH erzielte in bestimmten Fällen gute Resultate mit der Einwirkung von Dämpfen von Jod, Brom, HCl, HNO_3 auf die Schnitte. Die Alkaloidfällungsreagentien allein waren selten erfolgreich zu verwenden; auch die Modifikation, im Alkaloidniederschlage das Metall: Ag, Au, Pt, durch Schwefelwasserstoff nachzuweisen, bewährte sich nicht. In manchen Fällen, wie im Pfeffersamen, kann man das Alkaloid allerdings direkt leicht krystallinisch nachweisen. POZZI-ESCOT (2) hat sich eingehend mit dem mikroskopischen Aussehen der Alkaloidniederschläge befaßt, ohne jedoch zu praktisch befriedigenden Resultaten zu gelangen. Auch VADAM (3) hat zahlreiche Beobachtungen in dieser Richtung gesammelt. GRUTTERINCK (4) benutzte die Darstellung der Alkaloidsalze mit verschiedenen organischen Säuren zum mikroskopischen Alkaloidnachweise. REUTTER (5) studierte bei einer großen Zahl von Alkaloiden die mikrochemische Reaktion mit Kaliumpermanganat. Die Darstellung der Siliciumwolframatniederschläge hat nach TUNMANN (6) keine Vorteile; man erhält hierbei myelinförmige Niederschläge. Jod und Brom geben öfters charakteristische Substitutions- oder Additionsprodukte. Nach HERDER (7) kann man bei der Anwendung der Alkali- und Erdalkali-Quecksilberjodide die Zunahme der Schwerlöslichkeit mit dem Atomgewichte berücksichtigen, indem man Cäsium- oder Baryumquecksilberjodid wählt; 30% Chloralhydrat fördert die Krystallisation. TUNMANN (8) sah Vorteile von der Anwendung von Chlorzinkjodlösung als Alkaloidreagens. Die Methoden der Mikrosublimation gestatten zwar nicht die Lokalisation in den Geweben mit jener Feinheit vorzunehmen, wie es bei gelungenen Fällungsversuchen möglich ist, können jedoch zur Identifikation reiner krystallinischer Alkaloidabscheidungen vorteilhaft benutzt werden (9). EDER (10) hat durch die Anwendung des luftverdünnten Raumes bei solchen Versuchen eine namhafte methodische Verbesserung eingeführt.

---

1) D. H. WESTER, Ber. pharm. Ges., *24*, 125 (1914). Vgl. ferner: H. BARTH, Bot. Zentr., *75*, 225 (1898); Arch. Pharm., *236*, H. 5 (1898). G. CLAUTRIAU, Nature et signification des alcaloïdes végétaux, Bruxelles 1900, p. 36. J. FELDHAUS, Quant. Untersuch. d. Verteil. d. Alkaloides v. Datura, Marburg 1903. E. P. PUTT, Journ. Ind. Eng. Chem., *4*, 508 (1912). — 2) E. POZZI-ESCOT, Compt. rend., *131*, 1062 (1901); *132*, 920, 1062 (1901); Chem. Zentr. (1901), II, 744; (1902), I, 1177. — 3) VADAM, Journ. Pharm. et Chim. (6), *4*, 485 (1896); *5*, 100 (1897). — 4) A. GRUTTERINCK, Chem. Weekbl., *9*, 124, Dissert. Bern 1910; Ztsch. analyt. Chem., *51*, 175 (1912). — 5) L. REUTTER, Bull. Sci. Pharm., *20*, 531 (1913). — 6) O. TUNMANN, Apoth.-Ztg., *28*, 771 (1913); Verhandl. Naturf. Ges., 1913, II, *1*, 501. Vgl. auch FERENCZ u. DAVID, Pharm. Post, *47*, 559 (1914). — 7) W. HERDER, Arch. Pharm., *244*, 120 (1906). — 8) O. TUNMANN, Apoth.-Ztg. (1917), Nr. 12. Natriumperchlorat als allg. mikrochem. Alkaloidreagens: DENIGÈS, Ann. Chim. analyt. appl., *22*, 103 (1917). — 9) TUNMANN, Apoth.-Ztg., *30*, 678 (1915). — 10) R. EDER, Ebenda, *26*, 832 (1911); Verh. Naturf. Ges., 1911, II, *1*, 322; Vierteljahrschr. Nat. Ges. Zürich, *57*, 291 (1913); Schweiz. Woch. Chem. Pharm., *51*, 228 (1913).

Die älteren Untersuchungen, wie jene von LINDT (1), waren mit Fehlern behaftet, welche zu falschen Schlußfolgerungen, wie zur Annahme der Lokalisation der Strychnosbasen in den Zellmembranen des Samennährgewebes, führten. In jedem Falle wird man ein geeignetes Verfahren erst aufsuchen müssen, und der Erfolg wird sowohl von der Eigenart des Materials als von der Alkaloidspezies sehr beeinflußt. Alle genannten Verfahren sind nur qualitativ. Für physiologische Untersuchungen über Vorkommen und biologische Bedeutung der einzelnen Alkaloide reichen dieselben ohne Beiziehung quantitativer Methoden in keiner Weise aus. Leider sind in der bisherigen Literatur Arbeiten, die sich quantitativer Alkaloidbestimmungsmethodik bedienen, noch nicht zahlreich, und es sind nur die Untersuchungen über Alkaloidstoffwechsel, die MEYER, E. SCHMIDT mit ihren Schülern in ausgedehntem Maßstabe angestellt haben, in dieser Hinsicht vorbildlich. Die Untersuchungen von LOTSY (2) z. B. entsprechen ohne eine Ergänzung durch quantitative Methoden für die Physiologie der Chinabasen noch nicht dem angestrebten Zwecke. Für viele Fälle werden sich die beim Coffein erwähnten Bestimmungsmethoden von KELLER und BEITTER auch in alkaloidphysiologischen Untersuchungen als geeignet erweisen (3), doch müssen sie jedem einzelnen Fall kritisch angepaßt werden. Ob man das Alkaloid direkt zu wägen hat, ob man mit Titrationen auslangt, etwa mit einfacher Säuretitration (4), läßt sich allgemein nicht angeben. Selbstverständlich beanspruchen die flüchtigen Basen besondere Maßnahmen. Bei der äußerst verschiedenen Natur der Alkaloide darf man allgemein gültige Regeln für die biochemische Methodik nicht erwarten. Da man für derartige Bestimmungen in der Regel keinen großen Materialaufwand nötig hat, so lassen sich auch zahlreiche Fragen der Lokalisation der Alkaloide auf diesem Wege ihrer sicheren Lösung zuführen.

So brauchen hier nur ganz kurze Notizen zur quantitativen Methodik der Alkaloidchemie gegeben zu werden. Die Herstellung der Jodfällung wurde mehrfach zur quantitativen Alkaloidbestimmung verwendet. Als Verbindungen mit Kaliumwismutjodid (5), Kaliumquecksilberjodid (6), als Perjodide (7) sind Alkaloide leicht quantitativ niederzuschlagen. Sehr geeignet ist die Fällung als pikrolonsaures Salz in vielen Fällen (8). Ebenso ist die Fällung als Silicowolframate weit verbreitet anwendbar (9). Bei der Titrierung von reinen Alkaloidlösungen mit Säure wird man vor allem den passenden Indikator zu beachten haben (10). Nach VELEY ist die Affinitäts-

---

1) O. LINDT, Ztsch. wiss. Mikrosk., *1*, 237 (1884). Die übrige ältere Lit. bei ERRERA, l. c. — 2) LOTSY, Mededeel. van de Labor. der Gouvern. Kinaonderneming, Nr. 1 (1898). — 3) Über solche Modifikationen u. a.: A. B. LYONS, Pharm. Review, *21*, 428 (1903). A. PANCHAUD, Schweiz. Woch. Chem. Pharm., *41*, 483 (1903). Wertvolle Materialsammlung bei A. v. KORCZYNSKI, Die Methoden der exakten quantit. Bestimmungen der Alkaloide. Berlin 1913. — 4) Zur acidimetr. Bestimmung vgl. KUNZ-KRAUSE u. RICHTER, Arch. Pharm., *255*, 507 (1918). — 5) D. JONESCU, Ber. pharm. Ges., *16*, 130 (1906). — 6) G. HEIKEL, Chem.-Ztg., *32*, 1149 (1909); Midl. Drugg. and Pharm. Review, *43*, 50 (1909). — 7) W. C. HOLMES, The Philippine Journ. Sci., *6*, 253 (1911). — 8) W. H. WARREN u. R. S. WEISS, Journ. Biol. Chem., *3*, 327. H. MATTHES u. O. RAMMSTEDT, Ztsch. analyt. Chem. (1907), *46*, 565. — 9) M. JAVILLIER, Bull. Sci. Pharm., *17*, 315 (1910). H. R. JENSEN, Pharm. Journ. (4), *36*, 658 (1913). FERENCZ u. DAVID, Pharm. Post, *47*, 559 (1914). TAIGNER, Ztsch. analyt. Chem., *58*, 346 (1919). Aluminiumsilicatfällung: S. WALDBOTT, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 837 (1913). — 10) Vgl. A. v. KORCZYNSKI, l. c. (1913). E. RUNNE, Apoth.-Ztg., *24*, 662 (1909). Jodometrie: R. FABINYI, Verh. Naturf. Ges., 1911, II, *1*, 228. Säureaffinität: V. H. VELEY, Proc. Chem. Soc., *24*, 234 (1909); Journ. Chem. Soc., *95*, 758 (1909). E. ELVOVE, Journ. Amer. Chem. Soc., *32*, 132 (1910). ED. SCHAER, Verh. Naturf. Ges. (1906), II, *1*, 206.

konstante der Alkaloide meist zwischen $1 \cdot 10^{-7}$ und $3 \cdot 10^{-7}$, dem Werte von NH_3, gelegen, und nur wenige Alkaloide sind stärkere Basen. Nach ROSENTHALER (1) fällen aromatische Nitroderivate, wie Nitrophenole, viele Alkaloide aus, mit charakteristischer Krystallisation.

Nach vielen Beobachtungen können Alkaloide in allen Teilen der Frucht und des Samens auftreten. BARTH fand die Alkaloide bei Conium in der Fruchtschale, bei Peganum Harmala und Colchicum autumnale in der Samenschale außerhalb der Nährschichte lokalisiert. Bei den Solanaceen sollen sie nach BARTH in der Samenschale, in der Nährschichte und spurenweise im Endosperm und Embryo vorkommen. In den Untersuchungen von CLAUTRIAU, MOLLE, SIJM JENSEN (2) sowie von FELDHAUS (3) wurde übereinstimmend gefunden, daß nur in den obliterierten Schichten der Samenschale bei Atropa, Hyoscyamus und Datura Alkaloid vorkommt, während alle anderen Teile des Samens alkaloidfrei sind. Dieses später alkaloidreiche Gewebe ist im unreifen Samen stark entwickelt und reich an Stärke. Bei Conium fand CLAUTRIAU die Alkaloide in den beiden das Endosperm umgebenden Zellagen und im Perikarp lokalisiert. Bei Aconitum und Delphinium ist demselben Autor zufolge das Alkaloid nur im Nährgewebe enthalten, bei Delphinium Staphysagria gleichmäßig verteilt, bei Aconitum mehr in den peripheren Schichten; Embryo und Samenschale sind hier alkaloidfrei. Bei Strychnos finden sich die Alkaloide im Zellinhalte des Nährgewebes und des Embryos. GADD (4) stellte den Hauptsitz des Alkaloides im Embryo fest. Lupinus scheint das Alkaloid nur in den Cotyledonen zu enthalten; bei den Genisteen ist es nach AUDEMARD (5) ebenso. Gänzlich alkaloidfrei sind nach CLAUTRIAU die Samen von Papaver und Nicotiana, trotz einiger entgegenstehenden Angaben. Die Areca-Alkaloide sind nach BARTH im Endosperm, das Physostigmin im Embryo der Calabarbohne lokalisiert. Das Piperin ist nach MOLISCH nur im Perisperm von Piper nigrum enthalten.

In den Vegetationspunkten der Sprosse sind die Alkaloide oft über alle Zellen verbreitet oder sie häufen sich in der Nähe der Leitbündel an (ERRERA (6), CLAUTRIAU). CLAUTRIAU führte auch den Nachweis, daß Daturasamen, denen er die alkaloidführenden Zellschichten genommen hatte, normal keimten und der Embryo eine große Menge von Alkaloid im Vegetationspunkte von Sproß und Wurzel enthielt. Man darf hieraus auf eine Neubildung der Alkaloide im Keimungsprozesse schließen. In den weiter ausgebildeten Teilen der Sprosse pflegen die Alkaloide in den den Leitbündeln zunächst gelegenen Parenchymzellen, im Pericykel, auch in gewissen Bastelementen, aber nie in den Siebröhren aufzutreten. Nach den Erfahrungen von CLAUTRIAU und MOLISCH (7) sind bei den Papaveraceen

---

1) L. ROSENTHALER u. P. GÖRNER, Ztsch. analyt. Chem. (1910), p. 340. Kritisches: L. VAN ITALLIE, Pharm. Weekbl., *53*, 1661 (1916). Colorimetrische Methoden: CARLINFANTI u. SCELBA, Boll. chim. farm., *55*, 225 (1915). Zur Methode von RAPP: HEIDUSCHKA, Pharm. Ztg., *64*, 5 (1919); Apoth.-Ztg., *34*, 134 (1919). Süddeutsch. Apoth.-Ztg., *60*, 142 (1920). — 2) G. CLAUTRIAU, Ann. Soc. Belg. Micr., *18*, 35 (1894); Rec. Inst. Bot. Bruxelles, *2*, 253, 265 (1906). ERRERA, Ebenda, 147, 185, 375. ELFSTRAND, Stud. öfver alkaloid lokalisation Upsala (1895). TH. MOLLE, Rech. microchim. compar. sur la local. des alcaloides dans les Solanac., Bruxelles 1895. SIJM-JENSEN, Beitr. z. bot. Kenntn. von Hyoscyamus, Stuttgart 1901. — 3) J. FELDHAUS, Quant. Unt. der Verteil. des Alkaloids von Datura, Marburg 1903. — 4) H. W. GADD, Pharm. Journ. (1904), p. 246. — 5) AUDEMARD, Bot. Zentr., *95*, 182 (1904). Leguminosen: A. JACQUEMIN, Biochem. Zentr., *4*, Ref. Nr. 2099. — 6) L. ERRERA, Biol. Zentr., *7*, 201 (1887). WILDEMAN, Bull. Soc. Belg. Microsc., *18*, 101 (1892). — 7) H. MOLISCH, Studien über Milch- u. Schleimsaft (1901), p. 71.

die Milchröhren als die alkaloidführenden Organe anzusehen. Bei Papaver fand CLAUTRIAU (1) Alkaloid noch in der Epidermis, besonders in der Epidermis der grünen Kapseln, schon weniger in jener der Kapselstiele; ganz alkaloidfrei war die Epidermis der Wurzeln. Auch die Haare zeigen häufig bei verschiedenen Pflanzen im Zellinhalte Alkaloid. Seit ERRERAS Untersuchungen ist häufig hervorgehoben worden, daß die Alkaloide vorzüglich in der Stengelperipherie, im Collenchym, Rindenparenchym gefunden werden; selbst das junge Holz kann nach MOLL noch alkaloidführend sein. SIJM-JENSEN fand aber auch im Stengelmarke von Hyoscyamus reichlich Alkaloid. Die älteren Achsenteile enthalten meist viel weniger an Alkaloiden. Doch zeigt das Beispiel des Berberins im Holze der Berberisarten, daß selbst im alten Holzteile noch Alkaloide vorkommen können. Die Untersuchungen von PARFENOW und TSCHIRCH (2) ergaben, daß in den Chinarinden des Handels die Parenchymzellen als Sitz der Alkaloide zu gelten haben.

Für die Wurzeln von Datura hat MOLLE gezeigt, daß sie im jugendlichen Zustande alkaloidreich sind; es soll hier besonders der Holzteil die Basen enthalten. In älteren Wurzeln ist der Alkaloidgehalt oft nicht groß, und die Alkaloide werden in den Markstrahlen, Phellodermzellen und Parenchymzellen der Rinde gefunden. Doch ist die alte Wurzel von Punica Granatum, wo ebenfalls die Rinde Sitz der Alkaloide ist, als alkaloidreich bekannt, und zahlreiche andere Objekte des Drogenhandels zeigen ein ähnliches Vorkommen von Alkaloiden. In den Seitenwurzeln von Datura fand FELDHAUS mehr als doppelt soviel Alkaloide (0,25%) als in der Hauptwurzel (0,10%).

Daß die Keimblätter oft sehr reich an Alkaloiden sind, wurde bereits erwähnt. TUNMANN (3) fand bei der Keimung von Strychnos nux vomica, wo im Keimling zunächst Brucin auftreten soll, daß das Ausgangssamenmaterial 2,98% Alkaloide enthielt, die Samenschalen 2,11%, die junge Wurzel 4,48%, die älteren Wurzeln 3,72%, das Hypocotyl 2,43%, die jungen gelben Cotyledonen 6,62% und die älteren ergrünten Cotyledonen 4,65% an Alkaloid. Die Pilocarpus- und Coca-Alkaloide fand derselbe Forscher (4) in den Laubblättern besonders in den chlorophyllarmen Zellen lokalisiert. So sind die Alkaloide in den Laubblättern oft in der Epidermis stark angehäuft, auch in der nächsten Umgebung der Leitbündel, in deren Scheiden und ferner in Leptomelementen lokalisiert. Bei Cinchona fand LOTSY die unmittelbar unterhalb der Epidermis befindliche Zellschicht sehr reich an Alkaloiden. Auch das Mesophyll kann Alkaloide führen. Doch ließ sich für die Solanaceenblätter feststellen, daß weitaus die größte Alkaloidmenge sich in den Blattnerven befindet. FELDHAUS bestimmte bei Datura den Alkaloidgehalt im Mesophyll mit 0,48%, in Mittel- und Sekundärnerven mit 1,39% und in den Blattstielen derselben Blätter mit 0,69% Alkaloid. Nach SCHMIDT (5) enthält auch bei Hyoscyamus das Blattparenchym weniger Alkaloide als die Blattstiele. Eine Übersicht über den Alkaloidgehalt der einzelnen Organe von Datura Stramonium läßt sich nach FELDHAUS durch nachstehende Zahlen geben:

---

1) CLAUTRIAU, Mém. Soc. Belg. Microsc., *12*, 67 (1888). — 2) PARFENOW, Dissert. Dorpat, 1885. A. TSCHIRCH, Biol. Zentr., *7*, 606 (1887). — 3) O. TUNMANN, Arch. Pharm., *248*, 644 (1910). — 4) TUNMANN, Verh. Naturf. Ges. (1909), II, *1*, 114. TUNMANN u. R. JENZER, Schweiz. Woch. Chem. Pharm., *48*, 17 (1910). — 5) E. SCHMIDT, Apoth.-Ztg. (1900), Nr. 2.

Reife Samen	0,33%	Corolle	0,43%
Hauptwurzeln	0,10%	Kelchröhre	0,30%
Seitenwurzeln	0,25%	Reifes Pericarp	0,82%
Hauptachse	0,09%	Placenta der reifen Frucht	0,28%
Jüngste Sproßzweige	0,36%	Reife Samen	0 48%
Blätter	0,39%	Die Keimlinge daraus	0,67%
Stempel	0,54%		

In Pollenkörnern wurden Alkaloide bisher nicht angegeben.

In den meisten Fällen kommen die Alkaloide gelöst im Zellsafte vor, sowie in kleineren Vakuolen des Protoplasmas (1), sobald es sich um Zellen in vollem Vegetationsgange handelt. Dort, wo Alkaloide in den wasserarmen ruhenden Zellen des Embryos oder des Nährgewebes ruhender Samen vorkommen, wird möglicherweise eine diffuse Verteilung der Alkaloide im Zellplasma vorliegen, wobei die Fettlöslichkeit der Alkaloide einen ins Gewicht fallenden Faktor darstellt. Sowohl bei der Alkaloidbildung und Lokalisation in der Pflanze als auch bei Intoxikationen von Tieren durch Alkaloide (2) sind Speicherungserscheinungen oft sehr auffällig, was an die Erscheinungen bei Darreichung von Narcoticis erinnert. Für die Milchröhren hat Molisch darauf aufmerksam gemacht, daß hohe Alkaloidkonzentrationen ihres Inhaltes anzunehmen sind, und derartige Vorkommnisse liegen nach Lotsy auch bei den subepidermalen Zellen der Cinchonablätter vor. Wie diese Speicherung physikalisch zustande kommt, ob alle diese Alkaloidmassen an den genannten Orten autochthon entstanden sind, bleibt noch zu untersuchen. Daß unter Umständen, besonders in nicht mehr lebensfähigen Zellen, reichlich Adsorption von Alkaloiden durch die Zellmembranen stattfinden kann, ist vom Berberin bekannt, welches die Zellhäute des Holzes lebhaft gelb färbt. Vielleicht ist auch im Strychnosendosperm ein kleiner Teil der Alkaloide in der Zellwandsubstanz adsorbiert.

Sicher spielt im Alkaloidstoffwechsel die sehr häufig zu beobachtende Stereoisomerie der Alkaloide eine bedeutungsvolle Rolle, so wie dies für die Toxikologie der Pflanzenbasen bekannt ist (3). Es ist anzunehmen, daß diese Beziehungen bei der Produktion und Speicherung von Pflanzenbasen sehr in Betracht kommt.

§ 3.

Bedeutung und Entstehung der Alkaloide im pflanzlichen Stoffwechsel.

Die Frage, welche Bedeutung und welche Entstehung den Alkaloiden im pflanzlichen Stoffwechsel zuzuschreiben ist, dürfte durch die in neuerer Zeit zutagetretende Neigung, die mikrochemische Methodik durch quantitative Alkaloidbestimmungen zu ersetzen, wesentliche Förderung erfahren. Die Studien über die Verteilung der Alkaloide in den Geweben, welche ohnehin oft an Unsicherheit der qualitativ mikrochemischen Reaktionen zu leiden hatten, haben, wie im vorigen Paragraph dargelegt, zwar eine große Reihe von Tatsachen ergeben, welche jedoch durchaus vieldeutig sind und in keiner Richtung bestimmte Schlußfolgerungen zulassen, da es sich obendrein um ein Gebiet handelt, in dem Ver-

1) Vgl. W. C. Stal, Chem. Zentr. (1893), I, 49. — 2) Hierzu u. a. W. Straub, Pflüg. Arch., *98*, H. 5—6, p. 233 (1903). — 3) Vgl. Cushny, Journ. of Physiol. (1903).

allgemeinerungen von besser untersuchten Fällen aus, zu den mißlichen Dingen gehören.

Einige Ansichten lassen sich jedoch ohne weiteres abweisen, was besonders von der Meinung gilt, daß die Samenalkaloide Reservestoffe nach Art der Aminosäuren darstellen. Das reichliche Vorkommen mancher Alkaloide gibt uns keinen Grund zur Annahme, daß eine Wiederverwendung dieser Stoffe unbedingt erfolgen müsse, wie es MOLISCH z. B. vom Piperin angenommen hatte. HECKEL (1) versuchte experimentell darzutun, daß das Eserin bei der Keimung von Physostigma, die Alkaloide von Strychnos nux vomica und von Datura ebenso bei der Keimung verschwinden. CLAUTRIAU (2) konnte diese Ansichten ausreichend widerlegen und hat diese Versuchsresultate in keinem Falle bestätigt. Daß Versuchsfehler durch Auslaugen von Alkaloiden durch die Bodenflüssigkeit leicht unterlaufen können, hat FELDHAUS erwiesen, welcher die von BARTH angegebene successive Verminderung des Alkaloidgehaltes bei der Keimung des Daturasamens auf diese Ursache zurückführen konnte. Auch wird partieller Verlust alkaloidhaltiger Samenschalen in gleichem Sinne die Resultate beeinflussen. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß bestimmte Alkaloide beim Keimungsbeginne Umsetzungen erleiden, ein Teil der Umsatzprodukte verloren geht, oder ein anderer wieder in den Stoffwechsel eintritt, ohne daß man das Recht hätte, die Alkaloide als Reserven zu bezeichnen. Im weiteren Verlaufe der Keimung und des Wachstums findet, soweit bekannt, Alkaloidvermehrung statt, und CLAUTRIAUS Versuche, die nach Entfernung der alkaloidhaltigen Schalenschicht von Datura eine Neubildung von Alkaloiden in den Vegetationspunkten des Keimlings sicherstellten, zeigen wohl ausreichend die Tatsache einer Alkaloidneubildung im Keimling von Datura an. Dabei liegt es nahe anzunehmen, daß diese Neubildung auf Kosten des Reserveeiweißes der Samen erfolgt.

Auch die von FELDHAUS gewonnenen Resultate machen es sehr wahrscheinlich, daß das im Keimling von Datura vorhandene Alkaloid nicht der Samenschale entstammt, sondern in den Pflänzchen neugebildet wurde. Während der Samenreife von Datura sammeln sich nach den Erfahrungen von CLAUTRIAU und von FELDHAUS die Alkaloide allmählich an und erreichen ihre größte Menge zur Zeit der Samenreife. Nach TRÖGELE (3) ist im Embryo und Endosperm des reifen Atropa-Samens kein Alkaloid vorhanden, es entsteht erst bei der Keimung. Ebenso ist es mit dem Hordenin der Gerste nach TORQUATI (4); der größte Gehalt beträgt hier nach 4 Tagen in der Wurzel 0,4—0,45 %, im Keim 0,1 % der Trockensubstanz. Nach 25 Tagen ist der Stoff völlig verschwunden. Im ganzen erweckt das Auftreten der Alkaloide während der Reifung der Samen und ihr Verhalten bei der Keimung nicht den Eindruck, daß diesen Stoffen eine Bedeutung als intermediäre Produkte im Stoffwechsel zukommt, wenn auch ein definitives Urteil erst gefällt werden kann, wenn einmal Bestimmteres über den Chemismus der Alkaloidentstehung bekannt sein wird. Was das Schicksal der Alkaloide in der Samenschale von Datura bei der Keimung anbelangt, so hat FELDHAUS jedenfalls gezeigt, daß die in den Boden gelangenden Samen ihr Alkaloid langsam an die

---

1) E. HECKEL, Compt. rend., *110*, 88 (1890). — 2) CLAUTRIAU, Nature et signification des alcaloïdes végétaux, Bruxelles (1900). GORIS, Bull. Sci. Pharm., *22*, 202 (1915). — 3) F. TRÖGELE, Dissert. Berlin (1910). — 4) T. TORQUATI, Arch. Farm. Sper., *10*, 62 (1911).

Bodenfeuchtigkeit abgeben. Da das Daturaalkaloid von Bacterien und Pilzen nur schwer angegriffen wird, so vermutet FELDHAUS, daß dieses Umgebensein der Samen von einer alkaloidhältigen Zone eine Schutzwehr gegen Angriffe von Tieren abgeben kann. Wenn diese ökologische Einrichtung auch für diesen einen Fall zugegeben wird, so bleibt dennoch die Bedeutung des großen Alkaloidreichtums vieler Samennährgewebe, die ihr Alkaloid nicht nach außen hin abgeben, unerklärt. CLAUTRIAU (1) bemühte sich, durch Untersuchung des Alkaloidgehaltes reifender Mohnkapseln zu eruieren, ob die Alkaloide während der Samenausbildung als Material für die Bildung von Reserveeiweißstoffen dienen. Aus der Tatsache, daß während der Reifung von Frucht und Samen der Alkaloidgehalt in den Fruchtgeweben abnimmt, kann man jedoch nicht folgern, daß die Alkaloide Material für die Eiweißbildung darstellen. Dieses Resultat ist vieldeutig, und der Annahme, daß das Minus an Alkaloiden in der reifen Kapsel mit der Eiweißbildung direkt zusammenhänge, stehen manche Bedenken im Wege. CLAUTRIAUS Meinung, daß die Alkaloide Schutzstoffe darstellen, ist besonders durch ERRERA geäußert worden. Dafür wurde u. a. auch die Lokalisation in den peripheren Gewebelagen, Haaren, Rinden, in den Milchsäften, ins Treffen geführt. Jedoch ist mehrfach eingewendet worden, daß alkaloidreiche Blätter, wie jene von Cinchona, trotzdem von Insekten angefressen werden (2). Beobachtungen wie jene von PEIRCE (3), wonach Cuscuta Epilinum auf den giftigen Euphorbien wohl Haustorien erzeugt, nicht aber zu gedeihen vermag, könnten eine Erweiterung des Gedankens auf den Schutz gegen pflanzliche Parasiten gestatten. Doch wurde auch da wieder darauf aufmerksam gemacht, daß die Cuscuta-Haustorien, auf Conium oder Delphinium wachsend, sowohl in die alkaloidfreien als in die alkaloidhaltigen Zellen eindringen (4). Übrigens sind viele Parasiten gegen die Gifte ihrer Nährpflanzen augenscheinlich immun, wie das Vorkommen der Hemileia auf Coffea oder von Phytophthora auf Nicotiana zeigt. Sodann weiß man, daß die Pflanzen gegen die von ihnen selbst produzierten Alkaloide eine erhöhte Resistenz ihrer Zellen aufweisen (5). Übrigens ist Immunität gegen Alkaloide auch bei Tieren durchaus keine vereinzelte Erscheinung, wie die Unschädlichkeit des Morphins für Tauben und das Verzehrtwerden der Atropafrüchte durch Vögel usw. beweist. Die Meinung, daß die Alkaloide als Reizstoffe besonders bei der Keimung wirken, daß sie Fermentwirkungen begünstigen usw. (6), sind wenig begründete Vermutungen.

Daß der Wirkung des Sonnenlichtes bei der Alkaloidbildung eine Bedeutung zukommt, hat schon VOGEL (7) behauptet, doch haben weder die Versuche von CLAUTRIAU noch jene von FELDHAUS einen Unterschied im Alkaloidgehalte von verdunkelten und belichteten Keimpflanzen ergeben. Hingegen berichten STUTZER und GOY (8), daß Nicotianablätter bei leichter Beschattung eine Verminderung der Alkaloide von 8,0 auf 5,1 % des N-Gehaltes erleiden. Für die Ausbildung der Alkaloide im Mohn gibt

---

1) CLAUTRIAU, Bull. Soc. Belg. Microsc., *18*, (1894). — 2) Vgl. z. B. P. VAN LEERSUM, Pharm. Weekbl., *46*, 369 (1909). — 3) G. J. PEIRCE, Ann. of Bot., *8*, 84 (1894). — 4) G. D'IPPOLITO, Staz. Sper. Agr. Ital., *46*, 540 (1913). — 5) Vgl. D'IPPOLITO, Ebenda, p, 393 (1913). — 6) H. B. SLADE, Amer. Journ. Pharm., *78*, 311 (1906). — Nach R. OTTO u. W. D. KOOPER soll verdünnte Nicotinlösung sehr guten Einfluß auf das Gedeihen von Nicotiana und Kartoffeln entwickeln (indirekt durch Zersetzungsprodukte?). — 7) A. VOGEL, Chem. Zentr. (1885), 756. — 8) A. STUTZER u. S. GOY, Biochem. Ztsch., *56*, 220 (1913).

MÜLLER (1) an, daß das Ansteigen des Alkaloidgehaltes von der Beleuchtungsintensität abhängt. Hier wäre auch der Frage zu gedenken, inwiefern die assimilierenden Gewebe der Blätter als Alkaloidbildungsstätten in Betracht kommen. Von dem Gedanken ausgehend, daß man am ehesten an den alkaloidreichen Tropenpflanzen der Lösung dieses Problems näherkommen könne, studierte LOTSY (2) die Alkaloidbildung in den Blättern von Cinchona- und Strychnos-Arten in Java. In den Blättern der Cinchonen ist nach den Untersuchungen von DE VRIJ und HOWARD kein Chinin oder Cinchonin vorhanden, sondern ein Gemisch von unkrystallisierbaren Alkaloiden in der Menge von etwa 0,11 % der Blatttrockensubstanz. Nach LOTSYS Ergebnissen wächst die absolute Alkaloidmenge während der Ausbildung der Blätter stetig heran. Auch konnte LOTSY an diesem Material zeigen, daß in der Nacht eine Abnahme des Alkaloidgehaltes der Blätter stattfindet. In abgeschnittenen Blättern blieb der Alkaloidgehalt im Licht und Dunklen gleich, und dieses Verhältnis wurde selbst durch Darreichung von Zuckerlösung nicht geändert. Bei Datura erzielte FELDHAUS nur negative Resultate, die aber nach keiner Richtung beweisend sind, während LOTSY auch für javanische Strychnos-Arten die Bedeutung der Blätter als Bildungsstätten der Rinden-, wahrscheinlich auch der Samenalkaloide, hervorheben konnte. Die Blätter von Strychnos Tieuté waren morgens oft ganz alkaloidfrei, gaben aber schon am Nachmittage Alkaloidreaktionen. Für Datura Stramonium gelang es sodann KIRCHER (3), zu zeigen, daß nach der Entfernung der Spreite zu beiden Seiten der Hauptrippe in der letzteren und im Blattstiele eine deutliche Abnahme des Alkaloidgehaltes nach 8 Tagen zu konstatieren war. Was den Alkaloidumsatz, insbesonders die von LOTSY (4) angegebenen „alkaloidspaltenden Enzyme“, unter denen er wohl oxydierende und ammoniakabspaltende Enzyme verstehen wollte, anbelangt, so ist ein endgültiges Urteil über solche Befunde noch schwer abzugeben. Es müssen weitere kritische Versuche lehren, in welcher Art die Translokation der Alkaloide bewerkstelligt wird. Wiederholt ist in neuerer Zeit behauptet worden, daß im Sonnenlichte aus Formaldehyd und Ammoniak alkaloidartige Produkte entstehen können (5), und man hat nicht verfehlt, Theorien über die Entstehung der Alkaloide in der Pflanze an diese höchst unsicheren Beobachtungen zu knüpfen.

Hinsichtlich des Einflusses der Darreichung von Nährsalzen, in erster Linie von Nitrat oder Ammoniumsalzen, scheint noch kein unbestrittenes Resultat erzielt worden zu sein. FELDHAUS konnte durch ausgiebige Düngung mit Natronsalpeter keine Änderung des normalen Alkaloidgehaltes von Datura herbeiführen. Nach RAVENNA und BABINI (6) wäre es möglich, bei Nicotianakeimlingen im Dunklen durch Calciumnitrat Alkaloidzunahme zu erreichen. Aber SCHLOESING (7) konnte bei Nicotiana selbst durch Darreichung großer Quantitäten von Natronsalpeter keine Alkaloidvermehrung erreichen und nur die bekannte Maßregel der

---

1) C. MEZ u. A. MÜLLER, Beitr. z. Biol. d. Pfl., *12*, 216 (1914). MÜLLER, Arch. Pharm., *252*, 280 (1914). Für Papaver orientale W. KLEE, Mitt. pharm. Inst. Breslau 1914, Nr. 26. — 2) J. P. LOTSY, Mededeel. uit 's Lands Plantentuin Batavia (1899); Rec. Trav. Bot. Néerland., *2*, Livre 1/2 (1905). — 3) A. KIRCHER, Dissert. Marburg (1905). — 4) J. P. LOTSY, Rec. Trav. Bot. Néerland., *1*, 135 (1904). — 5) Vgl. G. INGHILLERI, Atti Accad. Fisiocrit., *221*, 293 (1913); Ztsch. physiol. Chem., *80*, 64 (1912). — 6) C. RAVENNA u. V. BABINI, Atti Accad. Linc. (5), *20*, II, 393 (1911). — 7) T. SCHLOESING f., Bull. Soc. Nat. Agricult. Françe, *70*, 596 (1910). Für Nicotiana vgl. auch RASMUSSEN, Biochem. Ztsch., *69*, 461 (1915).

Beschränkung der Blattzahl (am besten auf 6) ist hier imstande, eine maximale Alkaloidspeicherung herbeizuführen. VREVEN und SCHREIBER (1) gaben an, daß bei Kultur von Atropa die ausgiebige Gewährung von Phosphaten, Stickstoffnahrung und Kali zur Erzielung hoher Alkaloidausbeuten sehr wichtig sei. Als LOTSY alkaloidfreie Cinchonablätter auf 0,25 % Chlorammoniumlösung schwimmen ließ, konnte er nach einigen Tagen reichlich Alkaloide in den Blättern nachweisen. Zum definitiven Beweise, daß die Blätter diese Rolle bei der Formierung der Alkaloide besitzen und die Alkaloide aus den Blättern nach den Rindenteilen und anderen alkaloidführenden Organen der Pflanze auswandern, wobei sie nur bestimmte Umbildungen erfahren, steht allerdings noch die Anwendung quantitativer Methoden aus. Auch wird vielleicht in Zukunft die verschiedene Eignung der Alkaloide für niedere Organismen als Stickstoffnahrung für die Alkaloidphysiologie mehr in Frage kommen als jetzt. COMÈRE (2) gab an, daß Ulothrix Atropin, Morphin und Cocain aufzunehmen vermöge, während Chinin unbrauchbar, Strychnin direkt giftig sei; wahrscheinlich ist diese Eignung in verschiedenen Fällen nicht gleich.

Was die interessanten Versuche von CIAMICIAN und RAVENNA (3) betrifft, in denen versucht wurde, durch Injektion verschiedener Stoffe die Alkaloidproduktion von Nicotiana und Datura zu beeinflussen, so ist gleichfalls ein abschließendes Urteil noch nicht möglich. Wenn Pyridin, Piperidin oder Pyrrolcarbonsäure einverleibt wird, so verschwinden diese Stoffe schnell, ohne daß der Alkaloidgehalt steigen würde (in den ersten Publikationen wurde eine Erhöhung des Alkaloidgehaltes von Nicotiana durch Einimpfung von Pyridin behauptet). Inoculation von Glucose oder von Asparagin hatte jedoch eine Alkaloidvermehrung zur Folge, bei Phthalsäure eine Verminderung. Da man auf strenge Abhaltung von Bacterien bei derartigen Verwundungsversuchen zu achten haben wird, ist es nicht leicht, diese Ergebnisse als direkte Folge der Einbringung der genannten Substanzen anzusehen; auch sekundäre Wundreaktionen kommen in Frage mit ihrem großen Einfluß auf den Eiweißumsatz. Auf die Alkaloidbildung selbst übt der Wundreiz nach TUNMANN (4) keinen Einfluß aus.

Die Frage, ob Alkaloide aus dem Pfropfreis in die Unterlage wandern und in umgekehrter Richtung, ist zuletzt in den eingehenden Untersuchungen von A. MEYER und E. SCHMIDT (5) in bejahendem Sinne beantwortet worden. Solche Ergebnisse können immerhin hohes Interesse bieten, indem sie es wahrscheinlich machen, daß Alkaloide bei der Wanderung nicht umgesetzt werden und daß der Pfropfsymbiont Resistenz gegen die betreffenden Gifte zeigt. In bezug auf Alkaloidresistenz und

---

1) VREVEN u. SCHREIBER, Bull. Acad. Méd. Belg., *25*, 145 (1911). — 2) C. COMÈRE, Bull. Soc. Bot., *57*, 277 (1910). — 3) G. CIAMICIAN u. C. RAVENNA, Arch. di Fisiologia, Vol. *9* (1911); Accad. Sci. Istit. Bologna 1910, 1911, 1912, 1913; (7), *4* (1917); Verhandl. Naturf. Ges. (1913), II, *1*, 85; Ann. Chim. et Phys. (8), *25*, 404 (1912); Atti Acc. Linc. (5), *20*, I, 614 (1911); Assoc. Franç. Av. Sci. 40. sess. Dijon (1911), p. 197; Österr. Chem.-Ztg., *16*, 262 (1913); Arch. ital. biolog., *68*, 139 (1918). — 4) O. TUNMANN, Biochem. Ztsch., *95*, 164 (1919). — 5) A. MEYER u. E. SCHMIDT, Flora, *100*, 317 (1910); Ber. bot. Ges., *25*, 130 (1907). M. JAVILLIER, Compt. rend., *150*, 1360 (1910); Ann. Pasteur, *24*, 568 (1911), dort die frühere Lit. H. LINDEMUTH, Ber. bot. Ges., *24*, 428 (1906). E. STRASBURGER, Ebenda, p. 599. L. LEWIN, Arch. Pharm., *245*, 462 (1907). Über die Erblichkeit der Befähigung von Atropa, Alkaloide zu bilden, bei Samen und Stecklingen, Kreuzungsversuchen, vgl. SIEVERS, U. S. Dep. Agr. Bull., Nr. 306, p. 1 (1915).

Entgiftung hat TRAUBE (1) betont, daß eine Entgiftung sehr gut durch Verminderung der Dispersität der Alkaloidlösung erfolgen kann.

Die Beurteilung der physiologischen Bedeutung der Alkaloide im Stoffwechsel hat endlich in Betracht zu ziehen, daß es bei zwei nahe verwandten Arten oder selbst Standortsformen derselben Art in dem einen Falle zur reichlichen Alkaloidbildung kommen kann, in dem anderen aber nicht. Ein viel zitiertes Beispiel ist Conium maculatum, welches in Schottland kein Coniin bilden soll. Nach VOGEL ist in den Cinchonaexemplaren unserer Gewächshäuser, welche allerdings nur „Wassertriebe" produzieren, kein Chinin enthalten. Die Bedeutung solcher Befunde ist schwer richtig zu würdigen, da wir nicht wissen, inwiefern das Ausbleiben einer normalen Alkaloidbildung durch unbekannte regulatorische Vorgänge kompensiert wird, zumal wenn es sich um abnorme Lebensverhältnisse, wie z. B. bei Gewächshauspflanzen, handelt. Sollte in bestimmten Fällen die Alkaloidbildung ohne sonstige Alteration der Stoffwechselverhältnisse ausbleiben können, so hätten wir allerdings ein Recht, in Erwägung zu ziehen, ob die Alkaloidbildung nicht zu den entbehrlichen Vorgängen im Organismus zählt.

Vorläufig werden wir an der Meinung festzuhalten haben, daß es sich bei der Formierung von Pyridin- und Chinolinderivaten im pflanzlichen Organismus um heterogene Prozesse handelt, deren Lebhaftigkeit durch reichlichen Umsatz von N-haltigen Verbindungen, besonders Eiweißstoffen, sehr gefördert wird, und welche in Organen, die an der Eiweißneubildung stark beteiligt sind, sehr in den Vordergrund treten können, ohne daß sich über den Zusammenhang der Alkaloidbildung mit anderen Stoffwechselvorgängen etwas sagen ließe.

Da uns die Chemie hinsichtlich der im Organismus denkbaren Pyridin- und Chinolinsynthesen kaum einen bestimmteren Weg weist, so werden wir auf empirische Feststellungen angewiesen sein. Da war es von großem Interesse, daß PICTET (2) nachweisen konnte, daß in verschiedenen Pflanzen flüchtige Basen, die sich vom Pyrrol und Pyrrolidin ableiten, vorkommen und sich bei weiterem Nachsuchen voraussichtlich als weit verbreitet herausstellen werden. Bei den aufs Geratewohl herausgenommenen Versuchsmaterialien konnte nachgewiesen werden: in Tabakblättern Pyrrolidin

$$NH\left\langle\begin{array}{c}CH_2\cdot CH_2\\ |\\ CH_2\cdot CH_2\end{array}\right. \text{ und N-Methylpyrrolin: } (CH_3)N\left\langle\begin{array}{c}CH_2\cdot CH\\ \|\\ CH_2\cdot CH\end{array}\right. ;$$

in den Piper nigrum-Früchten ein anderes Methylpyrrolin, aber kein Piperidin; in den Blättern von Daucus Carota das leicht flüchtige Pyrrolidin und eine neue schwerflüchtige Base Daucin $C_{11}H_{15}N_2$; in Daucussamen war ein Alkaloid vorhanden, welches mit keinem dieser beiden Stoffe identisch war. Die Petroselinumblätter enthielten gleichfalls ein Pyrrolderivat, und in Cocablättern war eine von dem Hygrin sicher verschiedene Pyrrolbase nachzuweisen. PICTET ist der Ansicht, daß Bildung solcher Stoffe voraussichtlich sehr häufig stattfindet, da in den Pyrrolidingruppen der Eiweißstoffe allenthalben Material dazu vorhanden ist. Er faßt diese Substanz als Protalkaloide zusammen. Aus Pyrrol und Formaldehyd könnte

---

1) J. TRAUBE, Biochem. Ztsch., *42*, 470 (1912). — 2) A. PICTET u. G. COURT, Bull. Soc. Chim. (4), *1*, 1001 (1907); Ber. chem. Ges., *40*, 3771 (1907). PICTET, Arch. Pharm., *244*, 389 (1906).

über ein Methylenpyrrol Pyridylpyrrol entstehen, so daß eine Pyridinsynthese auf diesem Wege denkbar ist. Mit der Prolingruppe im Eiweiß hängt andererseits eine sporadisch in verschiedenen Pflanzengruppen nachgewiesene Substanz zusammen, das Stachydrin (**1**), eine Base, welche als Methylbetain der Pyrrolidincarbonsäure aufzufassen ist und sich zu Hygrinsäure aufbauen läßt:

```
     Prolin                      Stachydrin             Hygrinsäure-Methylester
H2C—CH2                     H2C—CH2                     H2C—CH2
 |    |                      |    |                      |    |
H2C  CH·COOH                H2C  CH·CO                  H2C  CH——CO
  \  /                        \  /   |                    \  /     |
   NH                          N———O                   CH3·N      OCH3
                              / \
                           CH3 CH3
```

Wie Küng und Trier (**2**) nachwiesen, sind das Betonicin sowie Turicin, Basen von beschränktem Vorkommen, analog vom Oxyprolin als Betaine abzuleiten. Oxyprolin ist bekanntlich gleichfalls im Eiweißmolekül vorgebildet. Das Trigonellin, welches als Betain der N-Methylnicotinsäure

```
                    CH
                   // \
                 HC    C·CO
aufzufassen ist:  |    ||  |
                 HC    CH  |
                   \\ /    |
              CH3·N———————O
```

, hat als ein in vielen Phanerogamengruppen verbreitetes Pyridinoderivat großes Interesse (**3**). Um so mehr, seit Funk (**4**) in den Vitaminen Basen von anscheinend großer Verbreitung entdeckt hat, welche gleichfalls Nicotinsäureverbindungen darstellen. Wie aber diese Pyridinringe im Stoffwechsel entstehen, ob sie immer aus Prolingruppen des Eiweiß hervorgehen, ist eine wichtige noch unbeantwortete Frage (**5**).

Die andere interessante Seite dieser Angelegenheit ist die Methylierung, die bei der Bildung der eben angeführten Stoffe stattfindet. Es ließ sich zeigen, daß eine ganze Anzahl von Aminogruppen des Eiweiß durch Methylierung in solche betainartige Körper übergeht, so wie das gewöhnliche Betain, welches zu den häufiger vorkommenden Stoffwechselprodukten zählt, mit dem Glykokoll zusammenhängt:

```
          /CH3
CH2·N<——CH3                 CH2·NH3
 |   |   \CH3                |    |
CO—O                        CO—O
  Betain                     Glykokoll
```

---

1) Stachydrin: E. Schulze u. G. Trier, Ztsch. physiol. Chem., *59*, 233 (1909). G. Trier, Ebenda, *67*, 324 (1910). R. Engeland, Ebenda, p. 403 (1910). G. Trier, Über einfache Pflanzenbasen und ihre Beziehungen zum Aufbau der Eiweißstoffe, Berlin 1912; Ztsch. physiol. Chem., *85*, 372 (1913). — **2**) A. Küng u. G. Trier, Ebenda, p. 209 u. 217 (1913). — **3**) Im Harn tritt nach D. Ackermann, Ztsch. Biol., *59*, 17 (1912) nach Darreichung von Nicotinsäure Trigonellin durch Methylierung auf. Sitz.ber. phys.med. Ges. Würzburg 1913, p. 52. — **4**) Vitamine: C. Funk, Journ. of Physiol., *46*, 174 (1913). U. Suzuki u. S. Matsunaga, Journ. Coll. Agr. Tokyo, *5*, 59 (1912); Biochem. Bull., *2*, 228 (1913). — **5**) Vgl. hierzu Pictet, Ber. chem. Ges., *49*, 376 (1916).

Dies sind außer den bereits genannten Stoffen noch das Hercynin oder Trimethylhistidin, das Hypaphorin oder Trimethyltryptophan, und das schwefelhaltige Ergothionin aus Mutterkorn (**1**). Dazu käme das in einer Anzahl von Leguminosen nachgewiesene Ratanhin, das als Methyltyrosin aufzufassen ist (**2**) $(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHNH(CH_3) \cdot COOH$.

Gerade solche Methylierungsprozesse wandeln Aminosäuren in Produkte um, die nicht mehr als leicht umsetzbare intermediäre Stoffwechselerzeugnisse angesehen werden können, und man kann sich im Sinne von GADAMER (**3**) denken, daß bei der Eiweißbildung derartige Nebenprodukte entstehen, welche nicht mehr geeignet sind, rasche Umsetzungen in Synthesen und in Energie liefernden Spaltungsprozessen zu erleiden. Auch beim Eiweißabbau mögen durch Nebenvorgänge derartige Abfallprodukte gebildet werden, die man nicht direkt als Eiweißabbauprodukte bezeichnen kann. Bei den Prolinkernen im Eiweiß könnten nun gerade die Methylierungsvorgänge gemäß PICTET (**4**) Anlaß zur Formierung des Pyridinringes geben, indem zunächst aus dem N-Methylpyrrol α-Methylpyrrol durch Umlagerung entsteht, und dieses unter Wasserstoffabspaltung in Pyridin übergeht. So brauchte die lange ventilierte Frage, ob im Eiweiß nicht doch Pyridinkerne vorhanden sind, nicht aufgeworfen zu werden.

```
                                                      CH
                                                     /  \\
HC—CH               HC—CH                      HC      CH
||  ||      →       ||  ||            →        ||      |      + 2H
HC  CH              HC  C·CH3                  HC      CH
  \/                  \/                         \\   /
 N·CH3                NH                           N
```

Die von WELLISCH (**5**) durch Kondensation von Tyrosin, Tryptophan oder Histidin mit Aldehyden erhaltenen alkaloidartigen Substanzen haben bisher kein weitergehendes Interesse für den Chemismus der Alkaloidbildung. Hingegen sind seit langer Zeit die Diaminokerne des Eiweiß zur Alkaloidentstehung in Beziehung gebracht worden, wobei es von Interesse ist, daß nach WILLSTÄTTER und ETTLINGER (**6**) der Pyrrolidinring aus der Methyl-1,4-Diaminovaleriansäure hervorgehen kann. Das Pentamethylendiamin, welches, wie an anderer Stelle ausgeführt, durch CO_2-Abspaltung aus der Diaminocapronsäure oder Lysin hervorgeht, liefert durch Ammoniakabspaltung Piperidin, welches bei der Oxydation in Pyridin übergeht (**7**):

---

1) Zusammenfassung bei G. TRIER, Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *7*, 74 (1913). STOLTZENBERG, Ztsch. physiol. Chem., *92*, 445 (1914). Betainverbreitung: V. STANĚK u. K. DOMIN, Sitz.ber. Kgl. böhm. Ges. d. Wiss. (1908), *23*, 1. Methylierung von Glykokoll mit Formaldehyd führt zu Methylendiglycin: W. LÖB, Biochem. Chem., *51*, 116 (1913). — **2**) G. GOLDSCHMIEDT, Monatshefte Chem., *33*, 1379 (1912); *34*, 659 (1913). — **3**) J. GADAMER, Ber. dtsch. pharm. Ges., *24*, 35 (1914). — **4**) A. PICTET, Ber. chem. Ges., *38*, 1946 (1905); Arch. Sci. Phys. Nat. Genève (4), *19*, 329 (1905). Über Pyrrolin u. Pyridin auch DENNSTEDT u. ZIMMERMANN, Ber. chem. Ges., *18*, 3316 (1885). — **5**) J. WELLISCH, Biochem. Ztsch., *49*, 173 (1913). — **6**) WILLSTÄTTER u. ETTLINGER, Ber. chem. Ges., *35*, 620 (1902). — **7**) J. v. BRAUN, Ebenda, *37*, 3583 (1904). DRECHSEL, Ebenda, *25*, 3502 (1892). v. BRAUN u. MÜLLER, Ebenda, *38*, 2203 (1905). Piperidin: D. VORLÄNDER, Lieb. Ann., *345*, 277 (1906). Diaminbildung: C. NEUBERG, Ztsch. physiol. Chem., *45*, 110 (1905); vgl. besonders auch ROBINSON, Journ. Chem. Soc. Lond., *111*, 876 (1917).

$$CH_2\begin{cases}CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2\\ CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2\end{cases} \rightarrow NH_3 + CH_2\begin{cases}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{cases}NH \xrightarrow{+3O} 3H_2O + CH\begin{cases}CH\cdot CH\\ CH:CH\end{cases}N$$

Parallel findet Bildung von Tetramethylenimid oder Pyrrolidin aus Tetramethylendiamin durch NH_3-Abspaltung statt, aus dem dann durch Oxydation Pyrrol erhalten wird. Übrigens dürfte der Pyridinring aus Diaminoprodukten mehrfach entstehen können. DRECHSEL zeigte bereits, daß Lysin beim Erhitzen neben CO, NH_3, H_2O Tetrahydropyridin geben dürfte unter intermediärer Bildung von Aminovaleraldehyd:

$$H_2C\begin{cases}CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2\\ CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2\end{cases} \rightarrow H_2C\begin{cases}CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2\\ CH_2\cdot COH\end{cases} \rightarrow H_2C\begin{cases}CH_2\cdot CH_2\\ CH:CH\end{cases}NH$$

Ferner hat ELLINGER (1) auf die Möglichkeit der Pyridinringbildung aus δ-Aminosäuren hingewiesen.

Nach DENNSTEDT und VOIGTLÄNDER (2) bestehen ferner Beziehungen zwischen Indol und Pyrrol, so daß auch die Tryptophankerne des Eiweiß hierbei eine Rolle spielen können. Besonders kann man die Bildung von Chinolinbasen mit dem Tryptophan in Zusammenhang bringen, da nach ELLINGER (3) bei Verfütterung von Tryptophan bei Hunden Kynurensäure im Harn zur Ausscheidung gelangt, welche, wie man durch CAMPS (4) weiß, mit der γ-Oxy-Chinolincarbonsäure $C_6H_4\begin{cases}C(OH) = C(COOH)\\ \qquad\qquad\quad |\\ N \;=\!=\!=\; CH\end{cases}$ identisch ist. Die durch LIEBIG (5) im Hundeharn entdeckte Kynurensäure liefert bei Oxydation dasselbe Kynurin oder γ-Oxychinolin, wie es nach den Versuchen von SKRAUP (6) bei der Oxydation von Cinchonin und Cinchoninsäure entsteht.

Ist demnach die vorahnende Äußerung von DRECHSEL, daß es nicht allzu kühn erscheine, einen Zusammenhang zwischen Alkaloidentstehung und Eiweißumsatz anzunehmen, heute nicht nur physiologisch, sondern auch chemisch wohl begründet, so darf nicht außer acht gelassen werden, daß der Pyridinring auch aus stickstofffreien Stoffwechselprodukten und Ammoniak in verschiedener Weise hervorgehen kann. Es ist vielleicht keine außer acht zu lassende Vermutung, daß zwischen der chemischen Konstitution der Säuren, an welche natürlich vorkommende Alkaloide in ihrem Substrate gebunden sind, und genetische Beziehungen zu den betreffenden Alkaloiden selbst zu bestehen. So sehen wir im Milchsaft der Papaveraceen viele Alkaloide als Salze von Pyroncarbonsäuren auftreten; es sind dies die Chelidonsäure, eine Pyrondicarbonsäure $CO\begin{cases}CH:C(COOH)\\ CH:C(COOH)\end{cases}O$, und die Mekonsäure mit der Struktur einer Oxypyrondicarbonsäure: $CO\begin{cases}CH:C(COOH)\\ C(OH):C(COOH)\end{cases}O$. DUNSTAN (7) hat näher ausgeführt, wie aus

1) ELLINGER, Ber. chem. Ges., *31*, 3183 (1893). — 2) DENNSTEDT u. VOIGTLÄNDER, Ebenda, *27*, 476 (1894). — 3) E. ELLINGER, Ber. chem. Ges., *37*, 1801 (1904). — 4) R. CAMPS, Ztsch. physiol. Chem., *33*, 390 (1901). — 5) LIEBIG, Lieb. Ann., *86*, 125 (1853). — 6) ZD. SKRAUP, Monatsh. Chem., 7, 518. — 7) W. R. DUNSTAN, Phil. Trans. (1887), p. 922; Chem. Zentr. (1888), I, 525.

diesen Säuren und Ammoniak der Pyridinring hervorgehen kann. Andererseits besteht ein chemischer Zusammenhang zwischen den Pyronderivaten und der Äpfel- und Citronensäure. Äpfelsäure liefert durch Wasserentziehung mit konzentrierter Schwefelsäure oder Zinkchlorid Cumalinsäure, über den Weg der Bildung von Oxymethylenessigsäure, welche sich zu Cumalinsäure kondensiert:

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH \rightarrow \begin{matrix} OH \cdot CH \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} OH \cdot CH \\ \| \\ CH \cdot COOH; \end{matrix}$$

$$2\begin{pmatrix} OH \cdot CH \\ \| \\ CH \cdot COOH \end{pmatrix} \rightarrow \begin{matrix} CH = C \cdot COOH \\ | \quad\quad | \\ O \cdot CO \cdot CH : CH \end{matrix} \text{ oder } CH \begin{matrix} \diagup CH - CO \diagdown \\ \diagdown C(COOH):CH \diagup \end{matrix} O$$

Cumalinsäure ist nach PECHMANN und WELSH (1) ein Pyronderivat, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak Hydroxynicotinsäure liefert. α-Pyron $CH \begin{matrix} \diagup CH : CH \diagdown \\ \diagdown CH \cdot CO \diagup \end{matrix} O$ mit NH_3 liefert α-Pyridon $CH \begin{matrix} \diagup CH : CH \diagdown \\ \diagdown CH \cdot CO \diagup \end{matrix} NH$ und H_2O. Dieses Pyridon ist aber die tautomere Ketoform des α-Oxypyridins $CH \begin{matrix} \diagup CH : CH \diagdown \\ \diagdown CH \cdot C(OH) \diagup \end{matrix} N$.

Eine weitere wichtige biochemische Ausblicke vermittelnde Tatsache ist die Beobachtung von FISCHER (2) über den Übergang der Dihydrofuran-Dicarbonsäure mit wässerigem Ammoniak in Gegenwart von Bromammonium bei 160° in Oxypyridincarbonsäure:

$$\begin{matrix} HC = CH \\ | \quad\quad | \\ COOH \cdot HC \quad CH \cdot COOH \\ \diagdown \diagup \\ O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH \\ \diagup\!\!\diagup \diagdown \\ HC \quad CH \\ | \quad\quad \| \\ (OH)C \quad C(COOH) \\ \diagdown\!\!\diagdown \diagup \\ N \end{matrix}$$

Dies eröffnet einen Übergang aus der Zuckergruppe zum Pyridin. Es wäre zu prüfen, ob die Feststellung von NEUBERG (3), daß Pyridin mit Schwefelsäure, $FeSO_4$ und H_2O_2 oxydiert, reduzierende Stoffe mit Pentosenreaktionen liefert (die allerdings nicht isolierbar waren), mit solchen Reaktionsgruppen zusammenhängt. Möglicherweise steht die von SCHREINER und SHOREY (4) aus Boden isolierte Picolinsäure mit einer Bildung aus Brenztraubensäure und Ammoniak in Zusammenhang. Zur weiteren Untersuchung fordert auch der Nachweis von LIPPMANN (5) auf, daß im Rübensafte die α, α'-Dioxy-γ-Pyridincarbonsäure oder Citrazinsäure vorkommt.

---

1) H. v. PECHMANN u. W. WELSH, Chem. Zentr. (1885), 185. Vgl. auch GUTHZEIT, Lieb. Ann., *285*, 35 (1895). F. SEVERINI, Chem. Zentr. (1896), II, 1107. — 2) E. FISCHER, K. HESS u. A. STAHLSCHMIDT, Ber. chem. Ges., *45*, 2456 (1912). FICHTER u. LABHARDT, Ber. chem. Ges., *42*, 4714 (1909) zeigten ferner die Bildung des Pyridinringes aus Crotonsäure und Ammoniak. — 3) C. NEUBERG, Biochem. Ztsch., *20*, 526 (1909). — 4) O. SCHREINER u. E. C. SHOREY, Journ. Amer. Chem. Soc., *30*, 1295 (1908). — 5) E. O. v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., *26*, 3061 (1893).

§ 4.

Die Alkaloide der Pyridingruppe.

Das von ANDERSON (1) 1851 aus den trockenen Destillationsprodukten von Knochen („Dippelsches Öl") zuerst isolierte Pyridin ist bereits aus einer großen Zahl von Pflanzenbasen durch Reduktion mit Zinkstaub oder durch die Kalischmelze erhalten worden, so daß in diesen Alkaloiden die Präexistenz des „Pyridinringes" anzunehmen ist. KOERNER (2) hatte 1869 zuerst den Gedanken, das Pyridin C_5H_5N mit dem Benzol zu vergleichen, und ihm die dem Benzolring analoge Struktur $CH\langle{}^{CH:CH}_{CH\cdot CH}\rangle N$ zuzuschreiben, die wir seither als „Pyridinring" anwenden. Der Ring des Pyridins ist sehr fest gefügt. Bei der Reduktion mit Natrium geht Pyridin quantitativ in Hexahydropyridin oder Piperidin $CH_2<{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>NH$ über, welches wir als nativen Pflanzenstoff, sowie als Muttersubstanz von Pflanzenbasen gleichfalls kennen (3).

Die Synthese des Pyridinringes aus Derivaten der Fettreihe ist in einer größeren Zahl von Fällen gelungen, deren ausführliche Darlegung hier nicht unsere Sache sein kann (4). Auf die leichte Entstehung von Pyridinderivaten aus den sauerstoffhaltigen cyclischen Pyronderivaten wurde schon aufmerksam gemacht. Gegenwärtig ist es noch nicht möglich, eine dieser Synthesen sicher zum Verständnisse physiologischer Vorgänge in der Pflanze zu verwerten. Aus Piperidin konnte KÖNIGS (5) mit konzentrierter Schwefelsäure bei 130° wieder Pyridin darstellen.

Aufspalten kann man den Piperidinring leicht durch H_2O_2 unter Bildung von Aminovaleraldehyd:

$$CH_2<{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>NH + O \rightarrow CH_2<{}^{CH_2\cdot COH}_{CH_2\cdot CH_2NH_2}.$$

Auch γ-Aminobuttersäure oder Piperidinsäure hat man aus Piperidinderivaten bei der Oxydation erhalten (6). Beide Aminosäuren neigen zum Übergang in cyclische Verbindungen unter innerer Anhydridbildung. Der Zusammenhang von Piperidin und Aminosäuren bietet großes physiologisches Interesse. Daß Fälle vorkommen, in denen auch pflanzliche Organismen den Pyridinring relativ leicht aufspalten, lehrt das ziemlich gute Gedeihen von Aspergillus niger in einer Nährlösung aus 1%igem nicotinsaurem Natron und 3%igem Rohrzucker. Vielleicht lassen sich in solchen Fällen aus Pilzkulturen Zwischenprodukte gewinnen, die Licht auf die Art und Weise der Pyridinringspaltung werfen können.

Der Nachweis des Pyridinringes in Alkaloiden gelang sehr oft mittels Destillation mit Kalk oder Ätznatron, oder durch Reduktion mit Zinkstaub in der Glühhitze (7). Pyridinderivate können aber auch durch

1) TH. ANDERSON, Trans. Roy. Soc. Edinburgh, *20*, 251 (1851). — 2) KÖRNER, Gioin. Accad. Palermo (1869). — 3) Katalytische Hydrierung von Alkaloiden: A. SKITA u. H. FRANCK, Ber. chem. Ges., *44*, 2862 (1911). — 4) Lit. RAMSAY, Ebenda, *10*, 736 (1877). MONARI, Jahresber. Chem. (1884), 924. MICHAEL, Ber. chem. Ges., *18*, 2020 (1885). STOEHR, Journ. prakt. Chem., *43*, 153 (1887). SCHIFF u. PROSIO, Chem. Zentr. (1895), II, 894. A. LIPP, Lieb. Ann., *289*, 173 (1896). — 5) KÖNIGS, Ber. chem. Ges., *12*, 2341 (1879). — 6) Vgl. SCHOTTEN, Ebenda, *16*, 653; *17*, 2521; *21*, 2235. GABRIEL, Ebenda, *23*, 1767. — 7) Methodik zur Ermittlung der Konstitution der Alkaloide: R. WILLSTÄTTER, Ber. dtsch. pharm. Ges. (1903).

Oxydationsmittel erhalten werden; so liefert Pilocarpinnitrat bei Behandlung mit $KMnO_4$ Pyridintartronsäure und weiter Nicotinsäure. Salzsaures Coniin gibt bei Reduktion mit Zinkstaub die Base Conyrin, die bei der Oxydation α-Pyridincarbonsäure oder Picolinsäure liefert. Nicotin gibt β-Pyridincarbonsäure oder Nicotinsäure reichlich und leicht bei verschiedenen Oxydationen. In anderen Fällen, wie bei Trigonellin, ergibt die Behandlung mit konzentrierter Salzsäure Pyridincarbonsäure (hier Nicotinsäure neben Chlormethyl). Piperin zerfällt schon durch alkoholische Natronlauge leicht unter Abspaltung von Piperidin. In vielen anderen Fällen, wie bei den Basen der Atropingruppe, war jedoch der Nachweis des Pyridinringes schwierig.

Da die Pyridinobasen nur sekundären oder tertiären Stickstoff enthalten (**1**), so geben sie die Isonitrilreaktion beim Erhitzen mit Chloroform und alkoholischem Kali, sowie andere Reaktionen primärer Amine nicht. Sie gehen, wenn es sich um sekundäre Basen handelt, mit salpetriger Säure in Nitrosoderivate über. Tertiäre Basen bleiben bei dieser Behandlung unverändert, oder werden zersetzt. Wird bei starkem Erhitzen mit Ätzkalk Trimethylamin gebildet, so darf man schließen, daß dem Alkaloid die Natur einer quaternären Ammoniumbase zukommt.

Zur Abscheidung krystallisierter Alkaloidverbindungen ist die Eigenschaft des Pyridins wie seiner Derivate wichtig, gut krystallisierende Platinchloriddoppelverbindungen zu bilden, welche in kaltem Wasser nur wenig löslich sind. ANDERSON (**2**) fand die nach ihm benannte Reaktion dieser Doppelsalze zuerst auf, wonach kochendes Wasser diese Verbindungen unter Abscheidung eines pulverigen in allen Säuren unlöslichen Niederschlages einer Platinoverbindung zersetzt. Pyridin selbst gibt Platinopyridinsalz nach der Gleichung: $(C_5H_5N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \rightarrow 2HCl + (C_5H_5N)_2 \cdot PtCl_4$. Zur Identifizierung von Alkaloiden als Pyridinabkömmlinge kann diese Reaktion von Wichtigkeit sein. Natriumamid führt zur Bildung von α-Aminopyridinen (**3**). Mit dem Charakter der Alkaloide als tertiäre Amine stehen jene Reaktionen der Pflanzenbasen im Zusammenhange, welche man gemeiniglich als „Alkaloidreaktionen" zusammenfaßt. Die typischen Fällungsreaktionen dieser Art gelingen auch mit den tertiären Alkylaminen, Tetraalkylammoniumbasen, kommen ebenso den tertiären Arsinen und Alkylarsoniumbasen zu und werden von Diaminen und Diaminosäuren gleichfalls gegeben. Nicht zu vergessen bleibt, daß die Eiweißstoffe selbst viele „Alkaloidreaktionen" zeigen.

Die wichtigsten Alkaloidfällungsmittel sind: Das von PELOUZE (**4**) zuerst angewendete Tannin. Jodjodkalium oder Reagens von BOUCHARDT gibt in schwefelsaurer Lösung braune amorphe flockige Niederschläge mit Alkaloiden. Kaliumquecksilberjodid [V. PLANTA (**5**)] erzeugt weiße, öfters krystallinische Fällungen. Nach HERDER (**6**) ist es vorteilhaft, Caesium- oder Baryumquecksilberjodid anzuwenden, besonders in 30%igem Chloralhydrat gelöst, wodurch sofort krystallinische Nieder-

---

1) Zur Diagnose primärer, sekundärer und tertiärer Basen: MOUREU u. MIGNONAC, Compt. rend., *158*, 1624 (1914). — **2**) ANDERSON, Lieb. Ann., *96*, 199 (1855). OECHSNER DE CONINCK, Bull. Soc. Chim., *40*, 271 (1883). A. COSSA, Chem. Zentr. (1894), II, 210; (1896), II, 43. FR. FASSBENDER, Ztsch. anorgan. Chem., *15*, 123 (1897). — **3**) TSCHITSCHIBABI u. SEIDE, ref. Chem. Zentr., 1915, I, 1064. — **4**) PELOUZE, Ann. Chim. et Phys. (2), *54*, 337 (1833). OECHSNER DE CONINCK, Compt. rend., *124*, 773 (1897). — **5**) V. PLANTA, Verhalten der wicht. Alkaloide gegen Reagentien (1846). — **6**) W. HERDER, Arch. Pharm., *244*, 120 (1906).

schläge erscheinen. Kaliumcadmiumjodid (1) ist ebenfalls ein sehr gutes Fällungsmittel. Man bereitet alle diese Lösungen durch Eintragen des Metalljodides in heiße konzentrierte Jodkaliumlösung. Kaliumwismutjodid, ein sehr empfindliches Reagens (2), gibt orangerote Niederschläge. Phosphormolybdänsäure (3) sowie die ähnlich wirkende Phosphorantimonsäure fällen Alkaloide als gelbe oder bräunliche Niederschläge und liefern sehr empfindliche Proben. Die Phosphorwolframsäure (4) gibt auch in sehr großer Verdünnung in salzsaurer Lösung mit Alkaloiden weiße flockige Fällungen. Man kann diese Niederschläge mit Ätzkalk oder Barythydrat durch inniges Verreiben im Mörser zerlegen und das freie Alkaloid durch Ausschütteln gewinnen. Pikrinsäure erzeugt meist gelbe krystallinische Niederschläge (5). Ein sehr empfindliches Fällungsmittel ist Pikrolonsäure. Vanadinschwefelsäure [MANDELIN (6)] erzeugt eine Reihe von verschiedenen brauchbaren Alkaloidreaktionen, ebenso eine Lösung von seleniger Säure in konzentrierter Schwefelsäure nach MECKE (7). Arsenhaltige Schwefelsäure, die 1 g Kaliumarsenat in 100 Säure enthält, ist ein gutes Alkaloidreagens nach ROSENTHALER und TÜRK (8). Während die Alkaloide mit Arsensäure gut charakterisierte Verbindungen liefern, sind mit arseniger Säure keine Salze zu erhalten (9). Zu verwenden ist ferner als Fällungsmittel Natriumsulfantimoniat (10) und Antimontrichlorid (11). Verschiedene Farbenreaktionen entstehen mit Überchlorsäure: Reagens von FRAUDE (12). GODEFROY (13) beschrieb Alkaloidfällungen durch HCl mit Eisenchlorid, Antimonchlorid, Zinnchlorid und auch Silicowolframsäure (14). SCHOLTZ (15) erhielt Eisendoppelsalze der Alkaloide, indem er zur salzsauren Alkaloidlösung 20% $FeCl_3$ im Überschuß zufügte und dann rauchende Salzsäure bis zur Trübung hinzugab. Farbenreaktionen treten ferner ein mit konzentrierter salzsaurer Chlorzinklösung (16). Brauchbare Alkaloidreaktionen erhält man vielfach durch Anwendung oxydierender Agentien. Darunter ist hervorzuheben die Reaktion von VITALI (17): Eindunsten mit HNO_3 und Behandeln des trockenen Rückstandes mit alkoholischem Kali. Farbenreaktionen liefert ferner die Lösung von Ferricyankalium in Salpetersäure: Reagens von ARCHETTI (18). Wasserstoffperoxyd in schwefelsaurer Lösung gibt verschiedene Farbenreaktionen mit Alkaloiden (19). SCHAER (20) gab endlich verschiedene Farbenreaktionen von Alkaloiden mit Chinon oder mit Chloralhydrat in chinonhaltiger Schwefelsäure

1) MARMÉ, Ztsch. analyt. Chem., *5*, 213. — 2) DRAGGENDORFF, Ebenda, *5*, 406. MANGINI, Arch. Pharm., *221*, 690 (1883). — 3) DE VRIJ; SONNENSCHEIN, Lieb. Ann., *104*, 45 (1857). — 4) SCHEIBLER, Ztsch. analyt. Chem., *12*, 315. — 5) H. HAGER, Pharm. Zentr.Halle, *10*, 131. — 6) K. F. MANDELIN, Ber. chem. Ges., *16*, 1887 (1883). A. JAWOROWSKI, Chem. Zentr. (1896), II, 321. — 7) MECKE, Ebenda, 1899, II, 683. — 8) L. ROSENTHALER u. F. TÜRK, Apoth.-Ztg., *19*, 186 (1904). — 9) A. C. MANGOLD, Orig. Com. 8th Int. Congr. Appl. Chem., *17*, 37 (1912). — 10) R. PALM, Ztsch. analyt. Chem., *22*, 224 (1883). — 11) W. SMITH, Ber. chem. Ges., *12*, 1422 (1879). — 12) G. FRAUDE, Ebenda, *12*, 1558 (1879). — 13) R. GODEFROY, Arch. Pharm., *209*, 147 (1876). — 14) Silicowolframsäure: G. BERTRAND, Compt. rend., *128*, 742 (1899); Bull. Soc. Chim. (3), *21*, 434 (1899). FERENCZ u. DAVID, Pharm. Post, *47*, 559 (1914). — 15) M. SCHOLTZ, Ber. dtsch. pharm. Ges., *18*, 44 (1907). — 16) JORISSEN, Ztsch. analyt. Chem., *19*, 357 (1880). SCHUMPELITZ, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., *20*, 358 (1882). — 17) VITALI, Chem. Zentr. (1894), II, 816. MANDELIN, Justs Jahresber. (1885), I, 44. E. FORMANEK, Chem. Zentr. (1895), I, 1148. H. KUNZ-KRAUSE, Pharm. Ztg., *43*, 828 (1899). — 18) Vgl. BECKURTS, Jahresber., *11*, 169 (1901). Das Reagens liefert mit Coffein oder Harnsäure gekocht Berlinerblau. — 19) ED. SCHAER, Arch. Pharm., *248*, 458 (1910). WASICKY, Ztsch. analyt. Chem., *54*, 393 (1915). — 20) E. SCHAER, Apoth.-Ztg., *26*, 831 (1911); Verh. Naturf. Ges., 1911, II, *1*, 318.

an. Asaprol liefert wie mit Eiweiß so auch mit Alkaloiden in saurer Lösung Fällungsreaktionen (1). Formalin und Schwefelsäure: das Reagens von MARQUIS (2), ein Mittel, das mit sehr zahlreichen anderen Kohlenstoffverbindungen aromatischer Natur Farbenreaktionen liefert, erzeugt vielfach mit Alkaloiden brauchbare Reaktionen. Farbenreaktionen treten schließlich noch in der Kalischmelze von Alkaloiden auf (3).

Systematische Untersuchungen über die Fällungsgrenzen der Alkaloide mit den einzelnen fällenden Agentien stammen von SPRINGER (4). In der Empfindlichkeit stehen obenan Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismutjodid.

Für verschiedene Zwecke brauchbar dürften sich auch die Verbindungen erweisen, welche Alkaloide mit Aldehyd- oder Ketonverbindungen der schwefligen Säure liefern in alkoholischer Lösung, wie M. MAYER (5) zeigte. Alkaloidsalzlösungen sind beim Sterilisieren häufig zersetzlich (6).

§ 5.

Die Pyridinobasen der Pflanzen im einzelnen.

A. Kryptogamen.

Für die Thallophyten ist die Produktion von Pyridinderivaten im Stoffwechsel überhaupt noch unerwiesen. Was von alkaloidartigen Stoffen bei Bacterien bekannt ist, scheint sich nur auf Umsatzprodukte des Nahrungseiweißes bzw. der daraus entstandenen Aminosäuren zu beziehen. Davon war schon an anderer Stelle die Rede. Insbesondere kommt die Bildung von Basen durch Kohlensäureabspaltung aus Diaminosäuren in Betracht. BERTHELOT (7) gab an, daß der Bacillus aminophilus intestinalis aus Histidin Trimethylhistidin bilde. Über das von BAUDRAN (8) von Tuberkelbacillen beschriebene angebliche Alkaloid ist nichts weiter bekannt geworden. Die Algen sind im Hinblick auf die Endprodukte ihres Stoffwechsels viel zu unzureichend bekannt, als daß sich das Vorkommen alkaloidartiger Stoffe gänzlich ausschließen ließe; jedenfalls fehlen einschlägige Angaben gänzlich. Für die Pilze aber sind mehrfach Alkaloide beschrieben worden; es ist aber auch hier zweifelhaft, ob einer dieser Stoffe zu den Pyridinobasen zu stellen sei.

Die wechselvolle Erforschungsgeschichte der meist untersuchten, hier zu erwähnenden Stoffe, der Giftsubstanz des Mutterkornsklerotiums, hat erst in der neuesten Zeit anscheinend eine endgültige Klärung in dem Sinne gezeigt, daß hier außer einer Anzahl von Basen, die sich von Aminosäuren herleiten, zwei nahe verwandte alkaloidartige Körper vorkommen, welche man durch die Arbeiten von TANRET und von BARGER näher kennen gelernt hat (9). Diese sind das Ergotinin, dessen richtig gestellte Formel

---

1) E. RIEGLER, Chem. Zentr. (1897), I, 264. — 2) Vgl. C. ELIAS, Ebenda, 1901, II, 57. H. LINKE, Ber. pharm. Ges., *11*, 258 (1901). SIEBURG, Biochem. Ztsch., *74*, 371 (1916). — 3) W. LENZ, Ztsch. analyt. Chem., *25*, 29 (1886). — 4) E. SPRINGER, Apoth.-Ztg., *17*, 201 (1902). Übersicht über die Alkaloidreaktionen: W. AUTENRIETH, Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *5*, II, 724 (1912). V. GRAFE, Ebenda, *6*, 108 (1912). — 5) M. MAYER, Gazz. chim. ital., *40*, II, 402 (1911). Alkaloidverbindungen mit Ketonen als Lichtreaktion: PATERNÒ, Ebenda, *44*, II, 99 (1914). — 6) G. MOSSLER, Verh. Naturf. Ges., 1913, II, *1*, 514. — 7) A. BERTHELOT u. D. M. BERTRAND, Compt. rend., *154*, 1643 (1912); *156*, 1029 (1913). — 8) G. BAUDRAN, Ebenda, *142*, 657 (1906). — 9) TANRET, Ebenda, *86*, 888 (1878); Ann. Chim. et Phys. (3), *17*, 493 (1879); Arch. Pharm., *213*, 77 (1878); Journ. Pharm. et Chim.

nach Barger $C_{35}H_{39}N_5O_5$ ist; eine schwach basische Substanz, deren wässerige Lösungen violette Fluoreszenz zeigen und leicht zersetzlich sind. Dazu gehört das gleichzeitig vorkommende Ergotoxin $C_{35}H_{41}N_5O_6$ als ein Hydrat. Es wurde im Gegensatze zu dem krystallisierbaren Ergotinin bisher nur amorph erhalten. Ergotinin dürfte ein Lacton oder Lactam des Ergotoxins darstellen. Ergotoxin zeigt die charakteristischen physiologischen Wirkungen des Mutterkorns. Es gelang dasselbe durch siedenden Methylalkohol in Ergotinin umzuwandeln. Krafft bechrieb ein krystallisiertes Ergotoxinsulfat (**1**). Nach diesem Autor (**2**) sind die früher durch Kobert (**3**) als Cornutin und durch Jacobj (**4**) als Secalin beschriebenen Stoffe mit Ergotinin identisch. Jacobjs „Ergochrysin", ein gelber stickstofffreier phenolartiger Begleitkörper dürfte wohl mit dem von Wenzell (**5**) als Ergoxanthein beschriebenen Produkt zusammenfallen. Alle anderen im Laufe der Zeit aus Mutterkorn beschriebenen angeblichen wirksamen Stoffe: wie das 1834 durch Wiggers (**6**) studierte Produkt, das Bonjean (**7**), ohne die Substanz rein vor sich zu haben, als „Ergotin" bezeichnete, ferner das Ekbolin und Ergotin von Wenzell (**8**), die von Draggendorff und Podwissotzky (**9**) angegebenen Stoffe Sclerotinsäure, Scleromucin und Pikrosclerotin gehören bereits der Geschichte an. Anhaltspunkte dafür, daß das Ergotoxin ein Pyridinderivat sei, bestehen bisher nicht.

Das Mutterkornsclerotium enthält außerdem eine Reihe von Aminobasen, die teilweise Träger toxischer Eigenschaften sind, und die, wenngleich sie mit wahren Alkaloiden nichts zu tun haben, hier kurz erwähnt seien. Dies sind das von Barger und Dale (**10**) aufgefundene β-Imidazolyl-Äthylamin, welches durch CO_2-Abspaltung aus Histidin hervorgeht, ferner das von Barger (**11**) gleichfalls zuerst nachgewiesene p-Oxyphenyläthylamin, welches aus Tyrosin durch CO_2-Abspaltung entsteht, schließlich das als schwefelhaltiger Aminokörper merkwürdige, durch Tanret (**12**) aufgefundene Ergothionin, welches nach Barger (**13**) eine dem Histidin nahestehende Substanz von der Konstitution:

```
       ╱NH · CH                  ╱CH3
SH · C<       ‖              N<—CH3
       ╲N  · C · CH2 · CH<    ╲CH3
                           ╲CO · O
```

(5), *11*, 309 (1885); Ebenda (1895); Ebenda (6), *24*, 397 (1906); Bull. Sci. Pharm., *18*, 20 (1911). G. Barger u. F. H. Carr, Chem. News, *94*, 89 (1906); Journ. Chem. Soc., *91*, 337 (1907). G. Barger u. Dale, Biochem. Journ., *2*, 240 (1907); Arch. Pharm., *244*, 550 (1907). Barger u. A. J. Ewins, Journ. Chem. Soc., *97*, 284 (1910). Barger u. Dale, Arch. exp. Pathol., *61*, 113 (1909); Journ. of Physiol., *38*, p. XXVII. Barger u. Ewins, Journ. Chem. Soc., *113*, 235 (1918). Zum Nachweis: Wolter, Chem.-Ztg., *42*, 446 (1918).

1) F. Kraft, Arch. Pharm., *245*, 644 (1908). — **2**) Kraft, Ebenda, *244*, 336 (1906). Keller, Pharm.-Ztg., *41*, 143 (1896). S. Meulenhoff, Apoth.-Ztg. (1901). — **3**) R. Kobert, Pharm. Zentr.Halle, *52*, 607 (1885); Arch. exp. Pathol., *18*, 316 (1885). — **4**) C. Jacobj, Ebenda, *39*, 85 (1897). Brissemoret, Chem.-Ztg. (1899). — **5**) W. T. Wenzell, Amer. Journ. Pharm., *82*, 410 (1910). — **6**) Wiggers, Berzelius Jahresber., *13*, 319 (1834). — **7**) Bonjean, Compt. rend., *17*, 132 (1813); Berzelius Jahresber., *27*, 481 (1848). — **8**) Wenzell, Jahresber. f. Chem. (1864), p. 14. — **9**) Draggendorff, Arch. exp. Pathol., *6*, 153 (1876); Justs Jahresber. (1876), II, 770. Th. Blumberg, Dissert. Dorpat 1878. — **10**) G. Barger u. H. Dale, Journ. Chem. Soc., *97*, 2592 (1910); Zentr. Physiol., *24*, 885 (1910). Synthese: Fr. L. Pyman, Journ. Chem. Soc., *99*, 668 (1911). — **11**) Barger u. Dale, Ebenda, *95*, 1123 (1909); Schweiz. Woch. Pharm., *50*, 187 (1912). J. Burmann, Ebenda, p. 85. Barger u. Dale, Journ. of Physiol., *38* (1908). — **12**) Ch. Tanret, Compt. rend., *149*, 222 (1909); Ann. Chim. et Phys. (8), *18*, 114 (1909); Journ. Pharm. et Chim., *30*, 145 (1909). — **13**) G. Barger u. A. Y. Ewins, Journ. Chem. Soc. (1911), p. 2336.

also ein Betain eines Thiohistidins darstellt, in dem allerdings noch die Stellung der SH-Gruppe bewiesen werden muß. Ergothionin ist eine sehr schwache Base, krystallisierbar; ihre Salze entwickeln nach dem Schmelzen mit Alkali und Ansäuren Schwefelwasserstoff. Trimethylhistidin selbst oder Hercynin wurde durch ENGELAND und KUTSCHER (1) im Mutterkorn gleichfalls nachgewiesen. Das von VAHLEN (2) beschriebene „Clavin" hat sich als ein Gemisch von Aminosäuren, darunter Leucin, herausgestellt.

Zur Bestimmung der Mutterkornalkaloide sind die Angaben von KÖNIG (3) zu vergleichen. Die Ausbeute beträgt 0,032—0,14%. Erwähnt sei noch, daß durch EWINS (4) Acetylcholin im Mutterkorn nachgewiesen worden ist. Im Mutterkorn von Elymus arenarius fand AMBERG (5) 0,105% krystallisiertes Alkaloid. Die Reaktionen auf Ergotinin waren sehr deutlich. Der Alkaloidgehalt im Mutterkorn auf Lolium perenne betrug in Analysen von BREDEMANN (6) bis 0,382%. Nach HARTWICH (7) ist auch das Alkaloid der Claviceps microcephala von Molinia coerulea mit dem wirksamen Stoff des Roggenmutterkorns identisch.

Das Clavicepsin soll nach MARINO-ZUCO und PASQUERO (8) eine Verbindung $C_{18}H_{34}O_{16}$ sein, welche bei der Hydrolyse Mannit und Glucose liefert unter Aufnahme von $2\,H_2O : C_{18}H_{34}O_{16} + 2\,H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + C_6H_{14}O_6$.

Der dem Mutterkornpilz verwandte, auf Raupen parasitisch lebende Cordyceps sinensis soll toxische Wirkungen haben (9).

Bei anderen Pilzen kann man höchstens bei Amanita muscaria das Vorhandensein von Alkaloiden als wahrscheinlich ansehen. HONDA (10) unterschied hier ein α- und β-Myketosin. Auch RABE (11) fand in der Amanita phalloides außer einem toxalbuminartigen Hämolysin ein Alkaloid. Näheres ist über diese Stoffe nicht bekannt. Unter den durch YOSHIMURA (12) aus Boletus edulis isolierten N-haltigen basischen Stoffen befand sich kein alkaloidartiger Stoff. Das von KUTSCHER (13) in Champignonextrakt aufgefundene Hercynin ist Trimethylhistidin. Die von BAMBERGER (14) aus Polyporus frondosus isolierten basischen Stickstoffverbindungen sind nicht näher identifiziert worden. Die von KLINGEMANN (15) als stickstoffhaltige Polyporsäure $C_{35}H_{39}N_3O_{16}$ aus Polyporus igniarius angegebene Substanz dürfte kaum einem einheitlichen Stoffe entsprochen haben. Problematisch ist ferner das von PHIPSON (16) von Agaricus ruber beschriebene Agarythrin. Von Ustilago Maydis endlich wurde durch RADEMAKER und FISCHER (17) ein Alkaloid Ustilagin angegeben, welches bisher unbestätigt geblieben ist.

---

1) R. ENGELAND u. FR. KUTSCHER, Zentr. Physiol., *24*, 479 (1910). — 2) E. VAHLEN, Arch. exp. Pathol., *55*, 131 (1906); *60*, 42 (1909); Dtsch. med. Woch.schr. (1905), p. 32. MERCK, Jahresber. (1905), p. 55. — 3) F. KÖNIG, Apoth.-Ztg., *27*, 879 (1912). TUNMANN, Ebenda, *32*, 500 (1917). Zusammenfassung: E. GAUTIER, Bull. Sci. Pharm., *14*, 663 (1907). — 4) A. J. EWINS, Biochem. Journ., *8*, 44 (1914). — 5) K. AMBERG, Schweiz. Woch. Chem. Pharm., *49*, 489 (1911). — 6) G. BREDEMANN, Mycol. Zentr., *1*, 359 (1912). — 7) HARTWICH, Schweiz. Woch. Pharm., *33*, 13 (1895). — 8) F. MARINO-ZUCO u. V. PASQUERO, Gazz. Chim. Ital., *41*, II, 368 (1911). — 9) BREWSTER u. ALSBERG, Journ. Pharm. and. exp. Ther., *10*, 277 (1917). — 10) J. HONDA, Arch. exp. Pathol., *65*, 454 (1911). — 11) FR. RABE, Ztsch. exp. Pathol. u. Ther., *9*, 352 (1911). — 12) K. YOSHIMURA, Ztsch. Unt. Nahr.- u. Gen.mittel, *20*, 153 (1910). — 13) FR. KUTSCHER, Zentr. Physiol., *24*, 775 (1910). — 14) M. BAMBERGER u. A. LANDSIEDL, Anzeig. Wien. Akad., *17*, 366 (1911). — 15) F. KLINGEMANN, Lieb. Ann., *275*, 89 (1893). — 16) T. L. PHIPSON, Chem. News, *56*, 199 (1882); Ber. chem. Ges., *16*, 244 (1883). — 17) C. J. RADEMAKER u. J. L. FISCHER, Chem. Zentr. (1887), p. 1257.

Aus Bryophyten und Farnen im engeren Sinne sind Alkaloide bislang nicht bekannt geworden, hingegen liegen bezüglich der Equisetaceen und der Lycopodiaceen mehrere Angaben vor. So soll nach LOHMANN (1) in Equisetum palustre wirklich ein Alkaloid vorhanden sein, das Equisetin, über das seither freilich Angaben nicht mehr gemacht worden sind. BOEDEKER (2) beschrieb von Lycopodium complanatum ein Alkaloid Lycopodin $C_{32}H_{52}N_2O_3$; das tropische Lycopodium Saururus enthält das von BARDET entdeckte Pilijanin $C_{15}H_{24}N_2O$, welches angeblich als Nicotinderivat anzusehen ist (3).

B. Gymnospermen.

In den jungen Zweigen, den Blättern und in den Samen von Taxus baccata wurde schon von älteren Beobachtern ein Alkaloid festgestellt, das Taxin (4), welchem HILGER und BRANDE (5) die Zusammensetzung $C_{37}H_{52}NO_{10}$ zuschrieben und die es für eine Nitrilbase erklärten. Neuere Untersuchungen von THORPE und STUBBS (6) scheinen diese Formel zu bestätigen, lassen aber die Frage der Konstitution offen. Die Lokalisation der Base in der Pflanze wurde durch RUSSELL (7) untersucht. Aus den Blättern von Taxus lassen sich gegen 0,2% Alkaloid erhalten. —

Aus Ephedra vulgaris gewann NAGAI (8) zuerst ein Alkaloid, das Ephedrin $C_{10}H_{15}NO$, eine krystallinische Base, die schon bei 38—40° schmilzt. LADENBURG und OELSCHLÄGEL (9) zeigten, daß es von einer zweiten isomeren Base, dem Pseudoephedrin begleitet wird, welches mit konzentrierter HCl bei 180° Methylamin und ein Benzolderivat abspaltet. Beide Basen lassen sich künstlich ineinander überführen (10) und sind optisch aktiv. Die Konstitution beider Basen ist nach E. SCHMIDT und nach RABE (11) durch das Schema $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$
$\quad\quad\quad OH \quad NH \cdot CH_3$ wiederzugeben. Sie differieren durch die räumliche Stellung der OH-Gruppe. Beide geben bei der trockenen Destillation ihrer Chlorhydrate Methylamin und Phenyläthylketon. Um Pyridinobasen handelt es sich mithin in keinem der von Gymnospermen bekannten Fälle.

---

1) C. LOHMANN, Journ. f. Landwirtsch., *50*, 397 (1903); Arbeit. dtsch. Landwirtsch. Ges., H. 100 (1904). RITZEMA BOS, Hyg. Bladen (1901), p. 36. — 2) K. BOEDEKER, Lieb. Ann., *208*, 363 (1881). — 3) P. N. ARATA u. F. CANZONERI, Gazz. Chim. ital., *22*, I, 146 (1892). ADRIAN, Compt. rend., *102*, 1322 (1886). — 4) Vgl. HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., *1*, 327. LUCAS, Jahresber. Chem. (1856), 550. W. MARMÉ, Chem. Zentr. (1876), p. 166. DRAGGENDORFF, Arch. Pharm., *212*, 205 (1878). AMATO u. CAPPARELLI, Ber. chem. Ges., *13*, 1999 (1880). — 5) A. HILGER u. FR. BRANDE, Ebenda, *23*, 464 (1890). — 6) J. E. THORPE u. G. STUBBS, Proc. Chem. Soc., *18*, 123 (1902); Journ. Chem. Soc., *81*, 874 (1902). — 7) N. W. RUSSELL, Ztsch. wiss. Mikr., *21*, 528 (1904); Bot. Zentr., *93*, 402 (1903). — 8) NAGAI, Dtsch. med. Woch.schr. (1887), Nr. 38. E. MERCK, Chem. Zentr. (1894), I, 470. Der Arillus ist nach KOCHS, Landw. Jahrb., Erg.-Bd. I, 194 (1916) alkaloidfrei; die Samen enthalten 0,16% Taxin. Vgl. auch JENSEN, Sitz.ber. u. Abh. Naturf. Ges. Rostock, *6*, III (1914). — 9) A. LADENBURG u. C. OELSCHLÄGEL, Ber. chem. Ges., *22*, 1823 (1889). — 10) F. FLAECHER, Arch. Pharm., *242*, 380 (1904). E. SCHMIDT, Ebenda, *244*, 239 (1906); *246*, 210 (1908). GADAMER, Ebenda, 566. H. EMDE, Ebenda, *247*, 54 (1909). SCHMIDT, Ebenda, 141; *250*, 154 (1911); *251*, 320 (1913). H. EMDE, Ebenda, *244*, 241 (1906); *245*, 662 (1908). W. CALLIESS, Apoth.-Ztg., *25*, 677 (1910). E. SCHMIDT, Ebenda, *26*, 368; Arch. Pharm., *249*, 305 (1911); Apoth.-Ztg., *28*, 667 (1913); Arch. Pharm., *243*, 73 (1905); Ebenda, *252*, 89 (1914); *253*, 52 (1915). EBERHARD, Ebenda, *253*, 62 (1915). — 11) P. RABE, Ber. chem. Ges., *44*, 824 (1911). E. SCHMIDT, Verh. Naturf. Ges., 1903, II, *1*, 130. Synthese: E. FOURNEAU, Journ. Pharm. et Chim. (6), *20*, 481 (1904); *25*, 593 (1907), H. BEAUFOUR, Bull. Sci. Pharm., *20*, 263 (1913). SPÄTH u. GÖHRING, Anzeig. Wien. Ak., 14. Mai 1920.

C. Monocotyledonen.

Palmae. In dem Samen der Areca Catechu konstatierte zuerst BOMBELON (1) Alkaloid und JAHNS (2) führte in einer Reihe von trefflichen Arbeiten aus, daß die Betelnuß außer Cholin noch wenigstens vier Alkaloide enthält, die er als Arecolin, Arecain, Arecaidin und Guvacin unterschied und analysierte.

Das Arecolin $C_8H_{13}NO_2$ ist ein Methylester des Arecaidins $C_7H_{12}NO_2$. H. MEYER (3) legte die Formeln beider Alkaloide bestimmt fest, und WOHLS Synthese hat sie glänzend bestätigt.

Es ist Arecaidin

CH
H_2C — C · COOH
H_2C — CH_2
N · CH_3

Arecolin

CH
H_2C — C · CO · OCH_3
H_2C — CH_2
N · CH_3

Es handelt sich also um eine Tetrahydromethylnicotinsäure und deren Methylester. Das Arecain von JAHNS ist nach neueren Untersuchungen zu streichen; es handelt sich nur um unreines Arecaidin (4). Hingegen hat EMDE (5) aus den Mutterlaugen vom Arecolin ein Isomeres desselben isoliert, das Arecolidin $C_8H_{13}O_2N$, welches sich nicht wie Arecolin zu Arecaidin verseifen läßt. Vermutungsweise wird die Konstitutionsformel

C · OCH_3
HC — C · OCH_3 (?)
HC — CH_2
N · CH_3

hierfür aufgestellt.

Das Guvacin $C_6H_9NO_2$ konnte lange nicht aufgeklärt werden und die Ansichten von JAHNS, TRIER, HESS (6) haben sich nicht bestätigt. Man darf aber gegenwärtig annehmen, daß die von FREUDENBERG (7) aufgestellte Meinung, wonach Guvacin

CH
H_2C — C · COOH
H_2C — CH_2
NH

als Konstitutionsformel hat, die richtige ist. Es handelt sich demnach ebenfalls um eine Tetrahydronicotinsäure und Arecaidin ist als Methylderivat des Guvacins aufzufassen. Außerdem hat HESS (8) den Methylester des Guvacins als natürliche Base in der Arecanuß aufgefunden und als Guvacolin benannt. Wahrscheinlich sind die beiden Methylester, das Arecolin und

---

1) BOMBELON, Pharm. Ztg. (1886), p. 146. — 2) E. JAHNS, Ber. chem. Ges., *21*, 3404 (1888); *23*, 2973 (1890); *24*, 2615 (1891); Arch. Pharm., *229*, 669 (1892). A. WOHL, Ber. chem. Ges., *40*, 4712, 4719 (1907). — 3) H. MEYER, Monatsh. Chem., *21*, 940; *23*, 22 (1902); Ber. chem. Ges., *41*, 131 (1908). WINTERSTEIN, Ztsch. physiol. Chem., *100*, 170 (1917). — 4) FREUDENBERG, Ber. chem. Ges., *51*, 976 (1918). HESS u. LEIBBRANDT, Ebenda, *52*, 206 (1919). — 5) H. EMDE, Apoth.-Ztg., 30, 240 (1915). — 6) G. TRIER, Über einfache Pflanzenbasen usw. Berlin 1912, p. 72; Ztsch. physiol. Chem., *85*, 391 (1913). HESS, Ber. chem. Ges., *51*, 806 (1918). — 7) FREUDENBERG, Ebenda, *51*, 976 u. 1658 (1918). WINTERSTEIN, Ztsch. physiol. Chem., *104*, 48 (1918); Arch. Pharm., *257*, 1 (1919). HESS, Ber. chem. Ges., *52*, 206 (1919). — 8) K. HESS, Ber. chem. Ges., *51*, 1004 (1918).

Guvacolin die Hauptalkaloide der Arecanuß, und Arecaidin und Guvacin sind lediglich Spaltungsprodukte. Die beiden ersteren dürften zu je 0,1% in der Arecanuß enthalten sein.

Eine weitere Base der Arecanuß ist das gleichfalls bereits von JAHNS beobachtete, mit Guvacin isomere Isoguvacin $C_6H_9NO_2$. Nach WINTERSTEIN scheint dieses Alkaloid ein einfaches Pyrrolderivat zu sein und keine Tetrahydronicotinsäure.

Arecolin gibt nach REICHARD (1) mit Kaliumferrocyanid eine blaue Reaktion, die nach einigen Stunden eintritt und nach einem Tag in Grün umschlägt. Ferricyanid erzeugt Grünfärbung. Nach dem Ausweise der mikrochemischen Probe mit Pikrolonsäure ist nach TUNMANN (2) das Alkaloid in den Endospermzellen des Samens lokalisiert, während die Ruminationsgewebezellen alkaloidfrei sind.

Aus den Fruchtkernen von Pseudophoenix vinifera Becc. hat SCHERPENBERG (3) eine kleine Menge eines Alkaloids abgeschieden, und nach LIEBSCHER (4) soll in den Phytelephas-Samen ein Alkaloid vorkommen: Phytelephantin.

Gramineae. Das Alkaloid des Lolium temulentum, das Temulin, wurde durch F. HOFMEISTER (5) zuerst isoliert und als Pyridinderivat erkannt. Sein Chlorhydrat entspricht der Formel $C_7H_{12}N_2O \cdot 2\ HCl$. FREEMAN (6) gab zuerst an, daß das Alkaloid in der den endophytischen Pilz führenden Schicht der Caryopsenschale lokalisiert sei; es hat sich in der Tat herausgestellt, daß die experimentell gewonnenen pilzfreien Formen des Lolium temulentum kein Alkaloid enthalten und ungiftig sind (7). In Arten von Avena kommen, entgegen einigen Angaben, Alkaloide nicht vor (8). Eine interessante stickstoffhaltige Base, die nicht zu den Pyridinokörpern zählt, fand LÉGER (9) im Hordenin aus Malzkeimen auf; eine starke Base, isomer mit Ephedrin, aber mit tertiärem Charakter, die bei der Oxydation Pikrinsäure und Oxalsäure liefert. Die Konstitution ist die von p-Oxyphenyldimethyläthylamin, so daß dieser Stoff wohl zu den Umsatzprodukten des Tyrosins zu rechnen ist. $C_{10}H_{15}NO$ oder: $4\ (OH)C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. Es zeigt wie Tyrosin Grünfärbung mit Formolschwefelsäure (10). SPÄTH (11) hat die Identität der Cacteenbase Anhalin mit Hordenin nachgewiesen.

Liliiflorae. In dieser Gruppe sind Alkaloide nicht selten, doch ist bisher kein einziges sicher als Pyridinobase charakterisiert worden. Das von PELLETIER und CAVENTOU (12) 1820 zuerst untersuchte Alkaloid von

---

1) C. REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *52*, 711 (1911). — 2) O. TUNMANN, Pharm. Post, *44*, 703 (1911). H. BARTH, Bot. Zentr., *75*, 342, 368 (1898). Gegenteilige Angaben machte OSENBRÜG, Dissert. Marburg (1894). — 3) VAN SCHERPENBERG, Chem. Weekbl., *13*, 862 (1916). — 4) G. LIEBSCHER, Journ. f. Landwirtsch., *33*, 470 (1885). — 5) F. HOFMEISTER, Arch. exp. Pathol., *30*, 202 (1892). — 6) FREEMAN, Proc. Roy. Soc., *71*, 27 (1902). — 7) Vgl. E. HANNIG, Bot. Ztg., *65*, 25 (1907). — 8) ST. WEISER, Pflüg. Arch., *98*, 623 (1903). WRAMPELMEYER, Landw. Vers.stat., *30*, 299, entgegen SANSON, Compt. rend., *96*, 75. — 9) E. LÉGER, Compt. rend., *142*, 108; *143*, 234, 916 (1906); *144*, 208, 488 (1907); Journ. Pharm. et Chim., *23*, 177 (1906); Bull. Soc. Chim. (4), *1*, 148 (1907). G. O. GAEBEL, Arch. Pharm., *244*, 435 (1906). LÉGER, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., *43*, 338 (1909); Bull. Soc. Chim. (4), *7—8*, 172 (1910). Synthese: GEO. BARGER, Journ. Chem. Soc., *95*, 2193 (1909). SPÄTH u. SOBEL, Anzeig. Wien. Ak. 1920, p. 6. Homologe: J. v. BRAUN, Verh. Naturf.Ges. (1912), II, *1*, 120. K. W. ROSENMUND, Ber. chem. Ges., *43*, 306 (1910). H. VOSWINKEL, Ebenda, *45*, 1004 (1912). — 10) G. DENIGÈS, Bull. Soc. Chim. (4), *3*, 786 (1908). — 11) E. SPÄTH, Monatsh. Chem., *40*, 129 (1919). Der alkaloidische Bestandteil der Reiskleie ist nach F. HOFMEISTER, Biochem. Ztsch. *103*, 218, (1920), das Oridin $C_5H_{11}NO_2$, vielleicht ein Dioxypiperidin. — 12) PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. Chim. et Phys. (2), *14*, 69 (1820).

Colchicum autumnale, welches GEIGER und HESSE (1) als Colchicin benannten und unterschieden, ist nach den Arbeiten von ZEISEL und von WINDAUS (2) höchstwahrscheinlich eine Base der Konstitution:

CH_2

CH_3O — $C \cdot NH \cdot COCH_3$

CH_3O — C

OCH_3 C — C — O $(C_{22}H_{25}O_6N)$

HC — $C \cdot OCH_3$

CH

CH_2 — CH_2

Es würde sich also um einen hydrierten Naphthalinkern handeln mit einer acetylierten primären Amingruppe und drei benachbarten Methoxylen. Die vierte OCH_3-Gruppe ist leicht abspaltbar und liefert schon bei der Präparation des Alkaloids leicht das krystallisierbare Colchicein $C_{21}H_{23}NO_6$, eine Säure, deren Methoxylester das Colchicin ist. Colchicin ist eine amorphe, viscöse Lösungen bildende Substanz, die aber nach ZEISEL keinen ausgeprägt kolloidalen Charakter hat. Es krystallisiert aus wässeriger Lösung als $(C_{22}H_{25}O_6N)_2 \cdot 3H_2O$, aber auch als Additionsverbindung mit Chloroform (3). Die Knollen der Herbstzeitlose enthalten etwa 0,2 % Alkaloid (4), die Blüten 0.1 % (5). In den Samen ist die Base nach BLAU (6) nur in der Testa in den beiden an das Endosperm grenzenden Schichten lokalisiert. HERTEL (7) erhielt aus den Samen 0,4 % Colchicin, BENDER (8) fand 0,57 %. Neuere Untersucher geben aber viel weniger an: 0,17 % für den ganzen Samen und 0,38 % für die Samenschale. In den Blättern sind nach LABORDE und HOUDÈS (9) nur Spuren des Alkaloids zugegen. ALBO (10) fand Colchicin bei fast allen untersuchten Arten von Colchicum und Merendera, und gibt als Lokalisation die Parenchymzellen der Placenta und die Umgebung der Bastbündel an. Nach CLEWER, GREEN und TUTIN (11) ist Colchicin auch in den Knollen von Gloriosa superba enthalten. Zygadenus intermedius enthält nach HEYL (12) in den Zwiebeln und auch in den oberirdischen Teilen ein krystallisierbares Alkaloid Zygadenin, der Zusammensetzung

---

1) GEIGER u. HESSE, Lieb. Ann., *7*, 274 (1833). — **2)** S. ZEISEL, Wien. Ak. Sitz.ber., *87*, II, 495 (1883); Monatsh. Chem., *4*, 162 (1883); *7*, 557 (1886); *9*, 1 u. 865 (1888). S. ZEISEL u. A. FRIEDRICH, Monatsh., *34*, 1181. ZEISEL u. STOCKERT, Ebenda, 1327, 1339 (1913). A. WINDAUS, Sitz.ber. Heidelberg. Ak. (1910) u. (1911). H. FÜHNER, Arch. exp. Pathol., *72*, 228 (1913). WINDAUS, l. c. 1914, Nr. 18. E. MERCK, Pharm.-Ztg., *61*, 509; Apoth.-Ztg., *31*, 399 (1916); REICHARD, Süddtsch. Apoth.-Ztg., *53*, 598 (1912). — **3)** HOUDÈS, Compt. rend., *98*, 1442 u. 1587 (1884). — **4)** BECKERT, Justs Jahresber. (1877), p. 606. — **5)** NAGELVOORT, Chem. Zentr. (1901), II, 553. — **6)** F. BLAU, Ztsch. österr. Apoth.Ver., *41*, 1067 (1903). — **7)** J. HERTEL, Justs Jahresber. (1881), I, 75. — **8)** C. BENDER, Chem. Zentr. (1885), 617; Ber. chem. Ges., *19*, Ref. p. 105 (1886). Über Colchicinbestimmung noch GORDIN u. PRESCOTT, Chem. Zentr. (1900), II, 784. G. BREDEMANN, Apoth.-Ztg., *18*, 817 (1903). A. B. LYONS, Pharm. Journ. (4), *28*, 270 (1909). — **9)** LABORDE u. HONDÈS, La Colchique (1887). — **10)** G. ALBO, Arch. Sci. Phys. et Nat., *12* (1901). — **11)** CLEWER, GREEN u. TUTIN, Journ. Chem. Soc., *107*, 835 (1915). — **12)** G. HEYL, Chem. Zentr. (1903), I, 1187. PH. H. MITCHELL u. G. SMITH, Amer. Journ. of Physiol., *28*, 318 (1911). FR. W. HEYL u. L. CH. RAIFORD, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 206 (1911). HEYL, HEPNER u. LOY, Ebenda, *35*, 258, 803 (1913). ALSBERG, Biochem. Bull., *3*, 444 (1914).

$C_{39}H_{63}NO_{10}$, dessen Konstitution unbekannt ist. Es ist verwandt mit Veratrin und findet sich auch in anderen Zygadenus-Arten. Die Basen des giftigen Samens von Sabadilla officinalis Br. gehören zu den am frühesten bekannt gewordenen Pflanzenalkaloiden: MEISSNER 1819, PELLETIER und CAVENTOU 1820 (**1**). Gegenwärtig werden fünf Sabadilla-Alkaloide unterschieden: Cevadin $C_{32}H_{49}NO_9$, Veratridin $C_{37}H_{53}NO_{11}$, Sabadillin oder Cevadillin $C_{34}H_{53}NO_8$, Sabadin $C_{29}H_{51}NO_8$, Sabadinin $C_{27}H_{43}NO_8$. Der Alkaloidgehalt der Samen beträgt 0,6 bis 0,7 %; am meisten Cevadin, weniger Veratridin, noch weniger Sabadillin und die anderen Basen. Die drei erstgenannten Basen wurden zusammen von den älteren Autoren als „Veratrin" beschrieben und erst später durch SCHMIDT und KOEPPEN, WRIGHT, LUFF und BOSETTI (**2**) unterschieden. MERCK (**3**) trennte Sabadin und Sabadinin als weitere Alkaloide. Nach AHRENS (**4**) liefert Cevadin bei der trockenen Destillation Pyridinderivate. Das aus Cevadin dargestellte Cevin ist mit dem natürlichen Sabadinin identisch (**5**). Alkoholisches KOH spaltet aus Cevadin und Sabadillin Tiglinsäure ab, Veratridin liefert im gleichen Prozesse Veratrumsäure oder Protocatechusäuredimethylester, außer N-haltigen Produkten. Über die Reaktionen dieser Basen sind die Angaben von REICHARD (**6**) zu vergleichen. In den Zwiebeln der „death camas" der Indianer, die wahrscheinlich von einer nahestehenden Pflanze, nicht von Camassia, abstammen, fand SLADE (**7**) Sabadin, Sabadinin und Veratralbin. Gloriosa superba enthält nach CLEWER, GREEN und TUTIN (**8**) in den Knollen erhebliche Mengen eines in blaßgelben Blättchen aus Essigäther krystallisierenden Alkaloids von der Zusammensetzung $C_{33}H_{38}O_9N_2$ oder $C_{15}H_{17}O_4N$. WARDEN (**9**) hatte das hier vorkommende Alkaloid als Superbin benannt.

In Veratrum album, Lobelianum, viride Ait. sind im Rhizom fünf Alkaloide nachgewiesen: Jervin $C_{26}H_{37}NO_3$, Rubijervin $C_{26}H_{43}NO_2$, Pseudojervin $C_{29}H_{43}NO_7$, Protoveratrin $C_{32}H_{51}NO_{11}$ und Protoveratridin $C_{26}H_{45}NO_8$, alle an die vielleicht mit der Chelidonsäure identische Jervasäure gebunden. Das Jervin wurde 1837 durch SIMON (**10**) entdeckt. Nach KREMEL (**11**) enthält gutes Veratrumrhizom trocken bis 1,5 % Gesamtalkaloide. Nach WRIGHT (**12**) verteilt sich der Alkaloidgehalt im Rhizom von V. album und viride folgendermaßen auf die einzelnen Basen: 1 kg der untersuchten Rhizome enthielt bei V. album 1,3 g Jervin, 0,4 g Pseudojervin, 0,25 g Rubijervin und 4,2 g Gesamtalkaloide. Bei Veratrum nigrum: 0,2 g Jervin, 0,15 g Pseudojervin, 0,02 g Rubijervin und 0,8 g Gesamtalkaloide. Im Rhizom ist bei Veratrum der Alkaloidgehalt am größten,

---

1) W. MEISSNER, Schweigg. Journ., *25*, 377 (1819). PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. Chim. et Phys. (2), *14*, 69 (1820); Schweigg. Journ., *31*, 172 (1821). J. P. COUERBE, Ann. Chim. et Phys. (2), *52*, 352 (1833). — **2**) E. SCHMIDT u. R. KÖPPEN, Ber. chem. Ges., *9*, 1115 (1876). C. R. WRIGHT u. A. P. LUFF, Journ. Chem. Soc., *33*, 338 (1878). E. BOSETTI, Arch. Pharm., *221*, 81 (1883). FRANKFORTER u. KRITCHEVSKI, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 2567 (1915). Cevadin: FREUND u. SCHWARZ, Journ. prakt. Chem., *96*, 236 (1918). — **3**) E. MERCK, Arch. Pharm., *229*, 164 (1892). ALLEN, Pharm. Journ. (1896), p. 146. — **4**) AHRENS, Ber. chem. Ges., *23*, 2700 (1890). M. FREUND u. H. P. SCHWARZ, Ebenda, 32, 800 (1899). FREUND, Ebenda, *37*, 1946 (1904). — **5**) K. HESS u. H. MOHR, Ebenda, *52*, 1984 (1919). — **6**) C. REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *46*, 644 (1905). — **7**) H. B. SLADE, Amer. Journ. Pharm., *77*, 262 (1905). — **8**) CLEWER, GREEN u. TUTIN, Journ. Chem. Soc., *107*, 835 (1915). — **9**) C. J. WARDEN, Amer. Journ. Pharm., *54*, 301 (1882). — **10**) E. SIMON, Pogg. Ann., *41*, 569 (1837). — **11**) A. KREMEL, Pharm. Post, *22*, 527 (1889). — **12**) C. A. WRIGHT, Journ. Chem. Soc., *35*, 421 (1879). Über Veratrumalkaloide: SALZBERGER, Arch. Pharm., *228*, 462 (1890). Ver.album: G. BREDEMANN, Apoth.-Ztg., *21*, 41 (1906).

ebensoviel Alkaloid ist noch in den Seitenwurzeln enthalten. Die oberirdischen Sprosse liefern weniger, die Blätter am wenigsten Alkaloide (1). Der Sitz der Alkaloide wurde von BORČOW und RUNDQVIST untersucht. Dem letztgenannten Autor zufolge sind es die Zellen des stärkeführenden Parenchyms, besonders in der Nachbarschaft der alkaloidfreien Epidermis, welche die Alkaloide enthalten; die älteren Teile des Rhizoms und der Wurzeln führen die größte Alkaloidmenge, und in den Wurzelspitzen sind die Veratrumbasen nicht vorhanden.

Die übrigen bei Liliifloren vorkommenden Alkaloide sind sehr dürftig bekannt. Dies sind das von FRAGNER (2) in den Zwiebeln der Fritillaria imperialis entdeckte Imperialin (angebliche Formel $C_{35}H_{60}NO_4$), dessen Lokalisation VILLANI (3) untersuchte. Nach YAGI (4) ist in den Zwiebeln der Fritillaria verticillata eine andere Base, das Fritillin $C_{25}H_{41}NO_3 + H_2O$ enthalten. Das Narcissin, welches durch GERRARD (5) zuerst als „Pseudonarcissin" von den Zwiebeln der Narc. Pseudo-Narcissus angegeben worden war, scheint ein bei den Amaryllidaceen weit verbreiteter Stoff zu sein. Nach EWINS (6) ist die Formel $C_{16}H_{17}NO_4$; die Base ist in Wasser unlöslich, F 266—7°. Narc. rugulosus enthält dasselbe Alkaloid (7), und auch die Base aus Zwiebeln und Blättern von Narc. Tazetta, Lycoris radiata und anderen Lycoris-Arten ist mit Narcissin identisch (Lycorin) (8). In den Lycoris-Arten ist allerdings nach MORISHIMA noch das Sekisanin als zweite Base zugegen, $C_{34}H_{36}N_2O_9$ (Lycorin nach diesem Autor $C_{32}H_{32}N_2O_8$), welches ein Dimethoxyl-Lycorin darstellen würde. Aus Sprekelia formosissima gab FRAGNER (9) das Amaryllin an, aus Amaryllis Belladonna das Bellamarin. Die Zwiebel der südafrikanischen Buphane toxicaria (Thunb.) Herb. (= B. disticha), in der LEWIN (10) das „Hämanthin" angab, würde nach TUTIN (11) außer Narcissin noch mehrere andere Basen: das amorphe Buphanin, Buphanitin $C_{23}H_{24}N_2O_6$ und zwei weitere Basen, an Chelidonsäure gebunden enthalten. Die Wurzel von Stemona sessilifolia Miq. enthält nach T. FURUYA (12) das amorphe Alkaloid Hodorin $C_{19}H_{31}NO_5$, welches krystallisierbare Salze bildet. Alkaloidhaltig sind sodann die Knollen der Dioscorea hirsuta L. Nach SCHÜTTE (13) liegt hier nur eine Base, Dioscorin genannt, vor, während BOORSMA zwei Alkaloide angenommen hatte. GORTER (14) stellt für das Dioscorin folgendes Konstitutionsschema auf:

```
CH2——CH——————CH2
 |      |       |
 |     N·CH3   CH·O·CO
 |      |       |     |
CH2——CH——————CH————C:C(CH3)2
```

1) C. RUNDQVIST, Pharm. Post (1901), p. 117. — 2) K. FRAGNER, Ber. chem. Ges., *21*, 3284 (1888). — 3) A. VILLANI, Malpighia, *15*, 9 (1901). — 4) S. YAGI, Arch. internat. Pharmakodyn., *23*, 277 (1913). — 5) A. W. GERRARD, Pharm. Journ. (1877), p. 214. — 6) A. J. EWINS, Journ. Chem. Soc., *97*, 2406 (1910). KEEGAN, Chem. News, *114*, 74 (1916). — 7) A. DE WÈVRE, Bull. Soc. Belg. Microsc., *13*, 137 (1886); Rec. Inst. Bot. Brux., *2*, 229 (1906). — 8) T. YAMANCHI, Just (1892), II, 83. K. MORISHIMA, Arch. exp. Pathol., *40*, 221 (1897). Y. ASAHINA u. Y. SUGII, Arch. Pharm., *251*, 357 (1913). K. GORTER, Bull. Jard. Bot. Buitenzorg, 3me Sér. *1*, Fasc. 5; *2*, Fasc. 1 (1920). — 9) K. FRAGNER, Ber. chem. Ges., *24*, 1498 (1891). — 10) L. LEWIN, Arch. exp. Pathol., *68*, 333 (1912). — 11) FR. TUTIN, Journ. Chem. Soc., *99*, 1240 (1911); Arch. exp. Pathol., *69*, 314 (1912). — 12) T. FURUYA, Arbeit. Pharm. Inst. Berlin, *9*, 112 (1913). — 13) H. W. SCHÜTTE, Chem. Zentr. (1897), II, 130. — 14) K. GORTER, Ann. Jard. Bot. Buitenzorg (2), Suppl. III, p. 385 (1909); Rec. trav. chim. Pays Bas, *30*, 161 (1911).

Für die Araceen hatten die Untersuchungen von PEDLER und WARDEN (**1**) keine Alkaloide ergeben, während später CHAULIAGET, HÉBERT und HEIM (**2**) in den meisten Araceen eine kleine Menge leicht flüchtiger Basen vorfanden; es soll sich um einen dem Conicin ähnlichen flüssigen Stoff handeln.

In Orchideen dürften Alkaloide in einer Reihe von Fällen vorkommen, wie man nach Mitteilungen von CLAUTRIAU und WILDEMAN (**3**) sowie DROOG (**4**) annehmen darf. Chemisch ist über diese Basen nichts bekannt. Nach BOORSMA ist das Alkaloid von Phalaenopsis amabilis Lindl. toxisch wirksam. Die Meristemzellen sollen bei den Orchideen am alkaloidreichsten sein. Catasetum, Dendrobium, Eria fassen, außer Phalaenopsis, alkaloidführende Arten in sich.

D. Archichlamydeen.

Piperaceae. — Alkaloidhaltig sind die Samen einer Reihe von Piper-Arten, und zwar handelt es sich vor allem um das von OERSTEDT (**5**) zuerst aufgefundene Piperin. Als piperinhaltig werden angegeben die Früchte von Piper nigrum, longum L., officinarum (Miqu.) C. DC. nach WINCKLER (**6**), guineense Schum. nach STENHOUSE (**7**), Lowong Bl. nach TSCHIRCH (**8**), Clusii nach HERLANT (**9**). Es dürften diesen Arten noch weitere piperinführende anzureihen sein. Hingegen fehlt Piperin den Früchten von Piper Cubeba L. f., welche das N-freie Cubebin enthalten, ebenso den Blättern von P. angustifolium Rz. et Pav. (fol. Matico). Außerhalb der Familie der Piperaceen ist das Alkaloid noch nicht gefunden. Die Angabe über Piperin in der Anacardiacee Schinus molle hat sich als irrig erwiesen (**10**).

Bei Piper nigrum findet sich Piperin ausschließlich in den „Harz-Piperin-Zellen" des Perisperms, in der Droge zum Teil auskrystallisiert, zum Teile im ätherischen Öl gelöst. Einige Methoden zum mikrochemischen Nachweise des Piperins hat MOLISCH (**11**) beschrieben. Konzentrierte H_2SO_4 löst die Base mit dunkelroter Farbe. Die Reaktionen hat REICHARD (**12**) zusammengestellt. Daß Piperin von seinem Spaltungsprodukt, dem Piperidin begleitet wird, wie JOHNSTONE (**13**) behauptet hatte, hat sich nicht bestätigt, indem PICTET zwar einen sehr ähnlichen, als Methylpyrrolin angesprochenen Stoff, aber kein Piperidin auffinden konnte (**14**). Piperin läßt sich aus gepulvertem schwarzen Pfeffer sehr leicht darstellen, wenn man das Material mit Kalkmilch kocht, zur Trockene eindunstet, und den Rückstand mit Äther erschöpft. Man gewinnt meist 8—9 %, nach JOHNSTONE sogar bis 13 % Piperin. Piper Clusii liefert 5 % Piperin. Das Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$, krystallisiert leicht, bildet aber auch eine kolloidale Modifikation (**15**). Seine chemischen Eigenschaften wurden bereits durch PELLE-

---

1) A. PEDLER u. WARDEN, Ber. chem. Ges., *22*, 693 (Ref.) (1889). — **2**) J. CHAULIAGET, HÉBERT u. HEIM, Compt. rend., *124*, 1368 (1897). — **3**) WILDEMAN, Bull. Soc. Belg. Microsc., *18*, 101 (1892); Rec. Inst. Bot. Bruxelles, *2*, 337 (1906). CLAUTRIAU, hier zitiert. — **4**) E. DE DROOG, Bull. Ac. Roy. Belg. (1896); Rec. Inst. Bot. Bruxelles, *2*, 347 (1906). — **5**) OERSTEDT, Schweigg. Journ., *29*, 80 (1820). — **6**) WINCKLER, Lieb. Ann., *26*, 89 (1828). — **7**) STENHOUSE, Ebenda, *95*, 106 (1855). — **8**) TSCHIRCH-OESTERLE, Anatom. Atl. d. Pharmakognos. (1900), p. 334. — **9**) A. HERLANT, Just (1895), II, 378. — **10**) G. SPICA, Gazz. Chim. Ital., *14*, 199 (1884). — **11**) H. MOLISCH, Histochem. pflanzl. Gen.mittel (1891), p. 27. TSCHIRCH-OESTERLE, l. c., p. 106. Essigäther als Krystallisationsmittel: TUNMANN, Apoth.-Ztg., *33*, 353 (1918). — **12**) C. REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *46*, 935 (1905). — **13**) W. JOHNSTONE, Chem. News, *58*, 235 (1889). — **14**) A. PICTET u. G. COURT, Ber. chem. Ges., *40*, 3771 (1907). R. KAYSER, Ztsch. öffentl. Chem., *10*, 137 (1904). — **15**) H. G. MADAN, Proc. Chem. Soc., *17*, 127 (1901).

TIER (**1**) näher studiert. WERTHEIM und ROCHLEDER, sodann ANDERSON und ferner CAHOURS (**2**) beobachteten die Bildung von Piperidin beim Destillieren von Piperin mit Kalk. Die Zerlegung des Piperins durch alkoholisches KOH in Piperidin und die einbasische Piperinsäure entdeckten BABO und KELLER (**3**). Die Restituierung von Piperin aus diesen Spaltungsprodukten gelang 1882 RÜGHEIMER (**4**). KÖNIGS (**5**) bewies 1881, daß das Piperidin Hexahydropyridin ist, indem ihm die wechselseitige Umwandlung der beiden Basen gelang. Durch die Schule von FITTIG (**6**) wurde die Konstitution der Piperinsäure aufgeklärt. Da diese Säure bei Oxydation mit $KMnO_4$ Piperonal und Piperonylsäure oder Protocatechusäuremethylenester ergibt, und ihre ungesättigte Seitenkette bei der Oxydation Traubensäure liefert, so muß die Piperinsäure folgende Konstitution haben:

$$COOH \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot C \begin{cases} CH \cdot C \diagdown \!\!\!\!\; C{-}O \diagup O > CH_2 \\ CH : CH \end{cases}$$

Durch LADENBURG und SCHOLZ (**7**) wurde die Synthese dieser Säure bewerkstelligt. Das natürliche Piperin ist sonach Piperinsäure-Piperidinester:

$$CH_2 \begin{cases} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{cases} N \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot C \begin{cases} CH \cdot C \diagdown \!\!\!\!\; C{-}O \diagup O > CH_2 \\ CH : CH \end{cases}$$

In Piper ovatum kommt nach den Untersuchungen von DUNSTAN und GARNETT (**8**) ein vom Piperin verschiedenes Alkaloid, das Piperovatin $C_{16}H_{21}NO_2$ vor, welches möglicherweise mit Piperin in Beziehung steht. Die genannten Autoren vermuten, daß das Piperovatin mit dem Pyrethrin von BUCHHEIM (**9**) identisch sei. Die auf dem relativ reichlichen Vorkommen von Piperin im Pfefferperisperm basierende Meinung von MOLISCH, daß das Piperin ein den Aminosäuren physiologisch analoges intermediäres Stoffwechselprodukt darstelle, ist nicht wahrscheinlich. Die Kawawurzel von Piper methysticum führt ebenfalls ein Alkaloid (**10**).

Für die übrigen Gruppen der Apetalen ist Vorkommen von Alkaloiden nur sehr sporadisch bekannt und zum Teil zweifelhaft. Ein Alkaloid soll in den Blättern von Betula alba vorkommen (**11**). Im Samen von Humulus Lupulus soll neueren Untersuchungen (**12**) zufolge tatsächlich Alkaloid vorhanden sein; auch POWER und ROGERSON (**13**) stellten aus Hopfen eine sehr geringe Menge eines nach Coniin riechenden Alkaloids dar. Kontrovers ist das Vorkommen von Alkaloid in Cannabis sativa, wo PREOBRASCHENSKI (**14**) Nicotin (im Haschisch) nachgewiesen haben wollte, während spätere Forscher (**15**)

---

1) J. PELLETIER, Ann. Chim. et Phys. (2), *16*, 337 (1821). — **2**) WERTHEIM u. ROCHLEDER, Lieb. Ann., *54*, 255 (1845); *70*, 58 (1849). ANDERSON, Ebenda, *75*, 82; *84*, 345. CAHOURS, Compt. rend., *34*, 564; Ann. Chim. et Phys. (3), *38*, 76 (1853). — **3**) v. BABO u. KELLER, Journ. prakt. Chem., *72*, 53; Lieb. Ann., *105*, 317 (1858). — **4**) RÜGHEIMER, Ber. chem. Ges., *15*, 1390 (1882). — **5**) KÖNIGS, Ebenda, *12*, 2341 (1879); *14*, 1856 (1881). Darstellung: D. VORLÄNDER u. TH. WALLIS, Lieb. Ann., *345*, 277 (1906). — **6**) FITTIG, Ebenda, *152*, 35, 56 (1869); *159*, 129 (1871); *168*, 94 (1873); *216*, 171 (1883); *227*, 31 (1885). — **7**) LADENBURG u. SCHOLZ, Ber. chem. Ges., *27*, 2958 (1894). — **8**) W. DUNSTAN u. H. GARNETT, Journ. Chem. Soc. (1895), I, 94; Chem. Zentr. (1895), I, 492; (1896), I, 208. — **9**) BUCHHEIM, Arch. exp. Pathol., *5*, 458 (1876). — **10**) LAVIALLE, P. SIEDLER, Verh. Naturf. Ges. (1903), II, *1*, 114. — **11**) CAESAR u. LORENTZ, Just (1897), II, 19. — **12**) HANTKE u. KREMER, Ebenda (1900), II, 24; Chem. Zentr. (1903), I, 1099. LADENBURG, Ber. chem. Ges., *19*, 783 (1886), über das „Hopein" von WILLIAMSON, Chem.-Ztg. (1886). — **13**) F. B. POWER u. H. ROGERSON, Journ. Chem. Soc., *103*, 1267 (1913). — **14**) W. PREOBRASCHENSKI, Just (1876), II, 840. — **15**) L. SIEBOLD u. T. BRADBURY, Ebenda (1881), I, 72. S. ARUTINJANZ, Ebenda (1882), I, 69. M. HAY, Pharm. Journ. (3), *13*, 998 (1883). G. W. KENNEDY, Chem.-Ztg. (1886).

andere Alkaloide als „Cannabinin", „Tetanocannabinin" im Hanf angaben. Von anderer Seite wurde das Vorhandensein anderer Basen als Cholin bei Cannabis in Abrede gestellt (**1**). MARINO-ZUCO und VIGNOLO (**2**) fanden aber ebenfalls Alkaloid im indischen Hanf. GRESHOFF (**3**) führt von javanischen Urticaceen als alkaloidhaltig an: Celtis reticulosa Miq., die im Holz ein leicht zersetzliches Alkaloid nachweisen ließ, Elatostemma macrophyllum Brong., Covellia hispida Miq. und Ficus altissima Bl.

Aus verschiedenen Aristolochia-Arten sind alkaloidartige N-haltige Bestandteile dargestellt worden, die sich jedoch bisher nicht mit dem Pyridin in Beziehung bringen ließen. Dies gilt von FERGUSSONS Aristolochin (**4**) aus Ar. reticulata Nutt., von dem gleichnamigen Stoffe, den POHL (**5**) in Ar. Clematitis, longa und rotunda auffand, und von dem durch HESSE (**6**) beschriebenen Aristolochin aus Ar. argentina. Man weiß auch nicht, ob diese Präparate denselben Stoff betreffen oder ob sie verschiedenen Alkaloiden angehören.

In Viscum album wies LEPRINCE (**7**) eine leicht flüchtige Base der Zusammensetzung $C_8H_{11}N$ nach, die mit Zinkstaub destilliert Pyrrol gab. Ihr Chlorhydrat wurde krystallisiert erhalten.

Von der Wurzel der Phytolacca decandra hat PRESTON (**8**) eine Alkaloid: Phytolaccin, angegeben, von dem jedoch nähere Daten fehlen. Aus Mesembryanthemum expansum L. und tortuosum L. gewannen HARTWICH und ZWICKY (**9**) das Alkaloid Mesembrin $C_{16}H_{19}O_4N$, eine ungesättigte Verbindung mit Phenolcharakter; die Blätter enthalten 0,3 %, Wurzel und Achsenteile 0,8 % der Base. In allen Sektionen der artenreichen Gattung finden sich alkaloidführende und alkaloidfreie Arten.

Aus der Reihe der Ranales, deren Familien häufig alkaloidführende Pflanzen aufweisen, sind, soweit die Konstitution dieser Basen bekannt geworden ist, zahlreiche Isochinolinderivate anzuführen; die Alkaloide unbekannter Natur, welche aus Pflanzen dieser Gruppen dargestellt sind, wolle man im Anschlusse an jene Isochinolinbasen in § 7 nachsehen. Sarracenia purpurea soll nach HÉTET (**10**) ein Alkaloid enthalten.

Die Cruciferen enthalten mehrfach alkaloidführende Pflanzen, und es ist vom Sinapin und Cheirolin bekannt, daß diese Basen in Bindung als Senfölglucoside vorkommen. In den Samen von Cheiranthus Cheiri, wo REEB (**11**) das Alkaloid Cheiranthin angegeben hatte, entdeckte WAGNER (**12**) das durch seinen Schwefelgehalt merkwürdige Alkaloid Cheirolin, von dem bereits bei den Senfölglucosiden die Rede war. Sehr ähnlich scheinen, wie gleichfalls schon angeführt, die in Erysimum-Arten vorkommenden Stoffe zu sein. ZOPF (**13**) gab auch für das einheimische Erys. crepidifolium ein Alkaloid an. Ferner wurde aus den Samen der Lunaria biennis ein Alkaloid isoliert (**14**). Über die von Capparis persicifolia und spinosa angegebenen

---

1) J. DENZEL, Tagebl. Naturf. Vers. Magdeburg (1884), p. 86. E. JAHNS, Arch. Pharm., *225*, 479 (1887). J. HUMPHREY, Pharm. Journ. (1902), 3. Mai. — **2**) MARINO-ZUCO u. VIGNOLO, Chem. Zentr. (1895), I, 1069. — **3**) GRESHOFF, Ber. chem. Ges., *23*, 3537 (1890); Ber. pharm. Ges., *9*, 214 (1899). — **4**) J. A. FERGUSSON, Amer. Journ. Pharm. (4), *18*, 481 (1887). — **5**) J. POHL, Arch. exp. Pathol., *29*, 282 (1891). — **6**) O. HESSE, Arch. Pharm., *233*, 684 (1895). — **7**) M. LEPRINCE, Compt. rend., *145*, 940 (1907). — **8**) E. PRESTON, Amer. Journ. Pharm. (1884), p. 567. — **9**) HARTWICH u. ZWICKY, Apoth.-Ztg., *29*, 925 (1914). ZWICKY, Dissert. Zürich 1914. MEIRING, zit. ebenda. — **10**) F. HÉTET, Compt. rend., *88*, 185 (1879). — **11**) M. REEB, Arch. exp. Pathol., *43*, 130 (1899). — **12**) PH. WAGNER, Chem.-Ztg., *32*, 76 (1908). — **13**) ZOPF, Ztsch. f. Naturwiss. (1894). — **14**) E. HAIRS, Bull. Ac. Roy. Belg. (1909), p. 1042. E. REEB, Les nouv. remèdes, *27*, 481 (1910).

Alkaloide ist Näheres nicht bekannt (1). Spuren eines scharf schmeckenden Alkaloids im Samen der Moringa pterygosperma werden von ITALLIE und NIEUWLAND (2) erwähnt.

E. Die Alkaloide der Leguminosen.

Im Gegensatze zu den Rosaceen, von denen man keine alkaloidhaltigen Pflanzen kennt, führen Leguminosen häufig Alkaloide, welche zum Teil sicher als Pyridinobasen erkannt sind. Unter den alkaloidführenden Leguminosen befinden sich bisher nur wenige Mimosoideen. GRESHOFF (3) nennt als alkaloidhaltig die javanische Acacia tenerrima Jungh., Albizzia lucida und Pithecolobium Saman (Pithecolobin). Alle anderen zu erwähnenden alkaloidhaltigen Leguminosen (4) gehören zu den Papilionaten und Caesalpinieen. Von den ersteren ist zunächst eine Reihe von Sophoreen, Podalyrieen und Genisteen namhaft zu machen, welche häufig Alkaloide enthalten. MANN und INCE (5) isolierten aus Gastrolobium calycinum das Cygnin, dessen Chlorhydrat der Formel $C_{19}H_{22}N_2O_3 \cdot HCl$ entsprach; das freie Alkaloid ist sehr zersetzlich, amorph. Beim Erhitzen entsteht ein N-freier Körper $C_{12}H_{16}O_3$. Oxylobium parviflorum enthält eine ähnliche Base, das Lobin $C_{23}H_{32}N_3O_4$, das beim Erhitzen die Verbindung $C_9H_{14}O_3$ abspaltet. Die Früchte von Ormosia dasycarpa und coccinea lieferten zwei neue Alkaloide (6), das Ormosin $C_{20}H_{33}N_3$ zu 0,15 % und das Ormosinin $C_{20}H_{33}N_3$, zu 0,023 % der Samen, beide krystallisierbar. Die wichtigsten und bekanntesten Basen aus diesen Pflanzengruppen sind das Spartein, das Cytisin sowie die Lupinus-Alkaloide.

Das Spartein, aus Cytisus scoparius Lk. zuerst von STENHOUSE 1851 dargestellt (7), ist, wie WILLSTÄTTER und MARX (8) zeigten, mit dem Lupinidin früherer Autoren aus dem Samen von Lupinus luteus identisch. Das Alkaloid ist eine flüssige Base, sauerstofffrei, von der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}N_2$, und liefert durch verschiedene Prozesse Pyridin (9). WACKERNAGEL und WOLFFENSTEIN (10) zeigten, daß im Spartein ein Pyridin- und ein Pyrrolidinring anzunehmen sei, und daß in ihm ein gesättigtes bicyclisches Ringsystem vorliegt. Die ausgedehnten Untersuchungen von MOUREU und VALEUR (11) über die Alkylderivate des Sparteins, die Regeneration

---

1) V. CANTONI, Arch. int. Pharm., *23*, 103 (1914). — 2) VAN ITALLIE u. NIEUWLAND, Arch. Pharm., *244*, 159 (1906). — 3) GRESHOFF, Ber. chem. Ges., *23*, 3537 (1890); Ber. pharm. Ges., *9*, 214 (1899). — 4) Gleditschia triacanthos, die als alkaloidhaltig angegeben wurde, enthält nach PAUL u. COWNLEY, Pharm. Journ. (1887); Ber. chem. Ges., *21*, 143 (Ref.) (1888) kein Alkaloid. — 5) E. A. MANN u. INCE, Proc. Roy. Soc. Lond., *79*, B, 485 (1907). — 6) E. MERCK, Jahresber., *30*, 173 (1917). K. HESS u. MERCK, Ber. chem. Ges., *52*, 1976 (1919). — 7) STENHOUSE, Lieb. Ann., *78*, 15 (1851). — 8) R. WILLSTÄTTER u. W. MARX, Ber. chem. Ges., *37*, 2351 (1904); *38*, 1772 (1905). — 9) F. AHRENS, Ebenda, *20*, 2218 (1887); *21*, 825 (1888); *24*, 1095 (1891); *25*, 3607 (1892); *26*, 3035 (1893); *30*, 195 (1897). G. BERNHEIMER, Gazz. chim. ital., *13*, 451 (1883). Darstellung: HONDÉ, Arch. Pharm. (1886), p. 104. — 10) R. WACKERNAGEL u. R. WOLFFENSTEIN, Ber. chem. Ges., *37*, 3238 (1904). — 11) CH. MOUREU u. A. VALEUR, Journ. Pharm. et Chim. (6), *18*, 502 (1904); Compt. rend., *140*, 1601, 1645 (1905); *141*, 49, 117, 261, 328 (1905); *145*, 815, 929, 1184, 1343 (1907); *146*, 79 (1908); *147*, 127, 864 (1908); *152*, 386, 527 (1911); *154*, 161, 309 (1912); Bull. Soc. Chim. (3), *33*, 1234, 1237 (1905); (4), *3*, 674 (1908); *5*, 31 (1909); *9*, 468 (1911); Journ. Pharm. et Chim. (7), *6*, 103 (1912); Ann. Chim. et Phys. (8), *27*, 245 u. 297 (1912); Compt. rend., *164*, 818 (1917); Bull. Sci. Pharm., *26*, 145 (1919). VALEUR u. LUCE, Compt. rend., *168*, 1276 (1919). Ferner: L. CORRIEZ, Bull. Sci. Pharm., *19*, 468, 527, 533, 602 (1912). M. SCHOLTZ, Arch. Pharm., *244*, 72 (1906). A. GERMAIN, Gazz. Chim. Ital., *42*, I, 447 (1912). Oxyspartein: F. B. AHRENS, Ber. chem. Ges., *38*, 3268 (1905).

aus den Jodmethylderivaten unter Übergang in Isospartein, führten diese Forscher zur Auffassung, daß das Spartein dem Konstitutionsschema

```
          CH                          CH
        / |  \                      / |  \
CH2 /  CH2 | CH2          CH2 /  CH2 | CH2
   |       |    |            |       |    |
CH2 \  CH2 | CH · CH2 · CH \  CH2 | CH2
        \ | /                      \ | /
          N                          N
```

entspricht. Im Isospartein wäre die mittelständige Gruppe $CH \cdot CH_3$ anzunehmen. Doch ist die symmetrische Konstitution des Sparteins noch nicht streng erwiesen. Auch besteht das Bedenken, daß bei der Oxydation von Spartein mit saurer Permanganatlösung Bernsteinsäure entsteht, was die vorstehende Formel nicht erklärt. Spartein gibt mit SH_2 und S einen roten Niederschlag (1). CHEVALIER (2) hat den Gehalt von Cytisus scoparius an Alkaloid zu verschiedenen Entwicklungsstadien untersucht, und konstatiert, daß während der ersten Vegetationsperiode eine rasche Zunahme stattfindet, der ein plötzlicher Abfall während der Blüten- und Fruchtbildung folgt. Das Alkaloid lagert sich in den Samen ab. Spartein hat eine mit der Temperatur abnehmende Löslichkeit. Aus den Mutterlaugen der Sparteinkrystallisation gewann VALEUR (3) noch zwei ähnliche Begleitalkaloide: Sarothamnin $C_{15}H_{24}N_2$ und Genistein: Krystalle der Zusammensetzung $C_{16}H_{28}N_2$. Cytisin, $C_{11}H_{14}N_2O$, darf nach den Arbeiten von PARTHEIL und von PLUGGE als ein zahlreichen Genisteen eigentümliches Alkaloid angesehen werden (4). CHEVALIER und LASSAIGNE (5) fanden es 1818 zuerst in Laburnum vulgare auf. HUSEMANN und MARMÉ (6) wiesen es in den Samen zahlreicher einheimischer Cytisus-Arten nach. Blätter, Blüten und unreife Hülsen von Laburnum alpinum sind gleichfalls cytisinhaltig. Zu nennen sind weiter Genista-Arten, Ulex europaea, dessen Samen nach LEPRINCE und MONNIER (7) 0,255 % Cytisin enthalten, während die anderen Organe cytisinfrei sind, mehrere Sophora-Arten; alle Thermopsis-Arten sowie Baptisia tinctoria und Anagyris foetida (8) aus der nahestehenden Gruppe der Podalyrieen; Lotus suaveolens Pers., Colutea orientalis Lam., Euchresta Horsfieldi Benn. Cytisinfrei sind unsere einheimischen Genista-Arten und Cytisus nigricans. Mit Cytisin identisch ist nach BUCHKA und MAGALHAES und PARTHEIL (9) das Ulexin aus den Samen von Ulex europaea (10), ferner das Sophorin, welches WOOD (11) von Sophora speciosa beschrieben hatte, und auch das Baptitoxin von Baptisia. Fraglich ist der Cytisingehalt der

---

1) A. JORISSEN, Journ. Pharm. et Chim. (7), *4*, 251 (1911). Sonstige Reaktionen: C. REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *46*, 385 (1905). Mikrochemie: TUNMANN, Apoth.-Ztg., 1917, Nr. 15. — 2) J. CHEVALIER, Compt. rend., *150*, 1068 (1910). — 3) A. VALEUR, Ebenda, *167*, 26 u. 163 (1918). — 4) A. PARTHEIL, Ber. chem. Ges., *23*, 3201 (1890); Arch. Pharm., *232*, 161, 486 (1894); *230*, 448 (1892). P. C. PLUGGE, Ebenda, *229*, 48 u. 561; *232*, 414 (1894); *233*, 294, 430 (1895). PLUGGE u. RAUWERDA, Chem. Zentr. (1896), II, 1120; (1898), I, 260. — 5) CHEVALIER u. LASSAIGNE, Journ. Pharm. et Chim., *4*, 340 (1818). — 6) HUSEMANN u. MARMÉ, Ztsch. f. Chem., *1*, 161 (1865); Neu. Jahrb. f. Chem., *26*, 172; *31*, 193. — 7) M. LEPRINCE u. L. MONNIER, Bull. Sci. Pharm., *16*, 456 (1909). — 8) G. GOESSMANN, Arch. Pharm., *244*, 20 (1906). — 9) BUCHKA u. MAGALHAES, Ber. chem. Ges., *24*, 253, 674 (1891). PARTHEIL, Ebenda, *23*, 3201 (1890); *24*, 634 (1891). — 10) W. GERRARD, Chem. Zentr. (1886), 882; (1890), II, 245. GERRARD u. SYMONS, Pharm. Journ., *19*, 1029 (1889); *20*, 1017 (1890). — 11) WOOD, Ebenda (3), *7*, 284 (1877); *8*, 283 (1878).

Samen von Coronilla varia und foetida L. Cytisin ist sublimierbar, hat die Eigenschaften einer zweisäurigen Base. Mit Natronkalk destilliert, liefert es Pyridin, Pyrrol und eine Base $C_9H_{13}N$. MAGALHAES (1) fand, daß Cytisin eine sekundäre Base ist. EWINS (2) kam bei der Verfolgung der Versuche von FREUND (3) über Cytisinderivate zu Chinolinbasen. SPÄTH (4) zeigte in einer schönen Arbeit, daß das von FREUND durch Reduktion des Cytisins erhaltene Cytisolin die Konstitution eines 2-Oxy-6,8-dimethylchinolins hat: Cytisolin:

H_3C — OH. N CH_3

Cytisin gibt die VAN DE MOERsche Reaktion: bei Übergießen mit Ferrisalzlösung entsteht eine rote Lösung, die mit etwas H_2O_2 heller und beim Erwärmen blau wird. Alkalien verändern die Farbe nach rotviolett, Säurezusatz wieder nach Blau. Dies deutet auf das Vorhandensein eines α-Pyridonringes im Cytisin. Wahrscheinlich ist Cytisin

H_3C N O NH—CH_2

Matrin $C_{15}H_{24}N_2O$, ein mit Lupanin isomeres Alkaloid, entdeckte NAGAI (5) in der Wurzel von Sophora angustifolia. Es ist nach PLUGGE (6) sicher von Cytisin verschieden. Anagyrin ist neben Cytisin im Samen von Anagyris foetida enthalten, wo es zuerst von HARDY und GALLOIS und von REALE gefunden worden ist (7). KLOSTERMANN (8) gab dem Anagyrin die Formel $C_{15}H_{22}N_2O$ und hielt es für ein Butylcytisin.

Die Lupinus-Arten enthalten vorzüglich in den Samen außer Spartein als weitere Alkaloide das Lupinin $C_{10}H_{19}NO$ und das Lupanin $C_{15}H_{24}N_2O$. Der Gesamtalkaloidgehalt der Samen verschiedener Lupinen-Arten beträgt nach TÄUBER (9) bei Lup. Cruikshankii 1 %, luteus 0,81 %, albus 0,51 %, polyphyllus 0,48 %, Termis 0,39 %, angustifolius 0,29 %, hirsutus 0,02 %. Damit stimmen auch die von HILLER (10) ermittelten Zahlen ziemlich

1) A. MAGALHAES, Dissert. Göttingen 1891. — 2) A. J. EWINS, Journ. Chem. Soc., *103*, 97 (1913). — 3) M. FREUND u. P. HORKHEIMER, Ber. chem. Ges., *39*, 814 (1906). E. MAASS, Ebenda, *41*, 1635 (1908). Weit. Lit. J. LAMMERS, Arch. Pharm., *235*, H. 5 (1897). M. FREUND u. A. FRIEDMANN, Ber. chem. Ges., *34*, 605 (1901). FREUND, Ebenda, *37*, 16 (1904). FREUND u. GAUFF, Arch. Pharm., *256*, 33 (1918). A. RAUWERDA, Chem. Zentr. 1900, II, 268. — 4) E. SPÄTH, Monatsh. Chem., *40*, 15 u. 93 (1919). — 5) NAGAI, zit. bei PLUGGE (1895). — 6) P. C. PLUGGE, Arch. Pharm., *233*, 441 (1895). — 7) PARTHEIL u. SPASSKI, Apoth.-Ztg. (1895), p. 903. E. SCHMIDT, Arch. Pharm., *238*, 184 (1900). E. HARDY u. N. GALLOIS, Compt. rend., *107*, 247 (1888); Journ. Pharm. et Chim. (1889), p. 14. N. REALE, Gazz. chim. ital., *17*, 325 (1887). G. GOESSMANN, Arch. Pharm., *244*, 20 (1906). — 8) M. KLOSTERMANN, Chem. Zentr. (1899), I, 1130. E. SCHMIDT, Arch. Pharm., *238*, 184 (1899). F. M. LITTERSCHEID, Ebenda, 191. — 9) E. TÄUBER, Landw. Vers.stat., *29*, 451 (1883). — 10) E. HILLER, Ebenda, *31*, 336 (1884). MARSH u. CLAWSON, U. S. Dep. Agr. Bull., Nr. 405. Washington 1916.

überein. Lupinin und Lupanin sind feste Stoffe, während das Spartein aus Lupine wesentlich mit der von SIEWERT (1) untersuchten Substanz übereinstimmt. In der gelben Lupine und in deren schwarzsamigen Varietät kommt Lupinin und Spartein gemeinsam vor. Das Lupanin, ein nach den Erfahrungen von E. SCHMIDT, DAVIS und GERHARD sowie nach SOLDAINI (2) racemischer Stoff, findet sich bei Lupinus albus und angustifolius in seiner r- und d-Form. Lupanin ist auch in L. perennis und polyphyllus vorhanden. Nach E. SCHMIDT und BERGH (3) ist bei perennis Lupanin das Hauptalkaloid. Obwohl sich schon ältere Autoren: 1833 CASSOLA, 1867 SIEWERT und EICHHORN mit den Lupinusbasen befaßt hatten (4), wurde doch erst durch die auf LIEBSCHERS Untersuchungen (5) folgenden Arbeiten von BAUMERT und von HAGEN (6) Klarheit über die verschiedene Natur der einzelnen Lupinusalkaloide gewonnen; später erwarben sich CAMPANI und GRIMALDI sowie SOLDAINI (7) um die Kenntnis dieser Stoffe Verdienste. Versuche, die Konstitution des Lupanins festzustellen, stammen von SOLDAINI (8), der fand, daß es bei der Oxydation Pyrrol liefert, und daß es, wie es auch das gemeinsame Vorkommen wahrscheinlich macht, dem Spartein nahestehen muß. WILLSTÄTTER (9) stellte bezüglich des Lupinins die Vermutung auf, daß darin ein bicyclisches System nach Art der zweiten Hälfte des Cinchonins anzunehmen sei

$$N\begin{cases} C\cdots\cdots -C \\ C\cdots\cdots -C \\ C\cdots\cdots -C \end{cases}$$

und er lieferte auch den Nachweis, daß dem Lupinin nicht die BAUMERTsche Formel $C_{21}H_{40}N_2O_2$, sondern die oben angeführte Zusammensetzung $C_{10}H_{19}NO$ zugesprochen werden muß.

Retamin ist eine aus den jungen Zweigen und der Rinde von Genista sphaerocarpa durch BATTANDIER und MALOSSE (10) isolierte Base von der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}N_2O$. Sie könnte ein Oxyspartein sein, ist jedoch von allen bisher bekannten Oxyderivaten des Sparteins verschieden.

Das Galegin, das Alkaloid der Samen von Galega officinalis, hat TANRET (11) erforscht. Es ist eine krystallisierbare Base der Zusammensetzung $C_6H_{13}N_3$, F = 60—65°, optisch inaktiv. Mit Barytwasser bei 100° gibt Galegin quantitativ Methyl-3-Pyrrolidin und Harnstoff. Wahrscheinlich ist seine Konstitution:

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 - & CH\cdot CH_3 \\ & | & | \\ (NH_2)_2\cdot C = & C(NH) - & CH_2 \end{array}$$

1) SIEWERT, Landw. Vers.stat., *12*, 306 (1867). — 2) E. SCHMIDT, Pharm. Zentr.Halle *37*, 538 (1896); Arch. Pharm., *235*, 192 (1897). L. SHERMAN DAVIS, Ebenda, p. 199. K. GERHARD, Ebenda, 342, 355. J. CALLSEN, Ebenda, *237*, 566 (1898). E. SCHMIDT u. L. BEREND, Ebenda, *235*, 262 (1897). SOLDAINI, Ebenda, p. 368 (1897). — 3) E. SCHMIDT, Ebenda, *242*, 409 (1904). G. FR. BERGH, Ebenda, p. 416. — 4) CASSOLA, Berzelius Jahresb., *15*, 343 (1836). EICHHORN, Landw. Vers.stat. (1867), p. 272. — 5) G. LIEBSCHER, Zentr. Agrik.Chem., *10*, 180 (1880). — 6) G. BAUMERT, Ber. chem. Ges., *14*, 1150, 1321, 1880, 1882 (1881); *15*, 1951, 631, 634 (1882); Lieb. Ann., *214*, 361 (1882); *227*, 207 (1885); Arch. Pharm., *224*, 49 (1886). HAGEN, Lieb. Ann., *230*, 367 (1885). — 7) CAMPANI, Staz. Sper. Agr. Ital., *9*, 207 (1880). CAMPANI u. BETTELLI, Ber. chem. Ges., *14*, 2253 (1881). CAMPANI u. GRIMALDI, Gazz. chim. Ital., *21*, 432 (1891). A. SOLDAINI, Acc. Linc. Roma (4), *7*, 469 (1891); Gazz. chim. Ital., *23*, 143 (1893); *25*, 352 u. 365 (1895). — 8) A. SOLDAINI, Chem. Zentr. (1902), I, 669; (1903), II, 930; (1903), II, 839; Boll. chim. farm., *44*, 85 (1905). Ferner: S. DI PALMA, Giorn. Farm. Chim., *61*, 152 (1912). A. BECKEL, Arch. Pharm., *248*, 451 (1910); *249*, 329 (1911); *250*, 691 (1912). — 9) R. WILLSTÄTTER, Verh. Naturf.Ges. (1901), II, *2*, 647; Ber. chem. Ges., *35*, 1910 (1902). — 10) BATTANDIER u.. TH. MALOSSE, Compt. rend., *125*, 360 450 (1897). — 11) G. TANRET, Ebenda, *158*, 1182 u. 1426 (1914); *159*, 108 (1914); Bull. Soc. Chim. (4), *15*, 613 (1914).

Hier muß auch das Trigonellin $C_7H_7NO_2$ als Pyridinobase erwähnt werden; es wurde durch JAHNS (1) zuerst in den Samen der Trigonella Foenum graecum gefunden, später durch SCHULZE und FRANKFURT (2) in Pisum sativum und Cannabis sativa. Außerhalb der Leguminosen soll es ferner in Avena vorkommen, und wurde durch THOMS (3) für die Samen von Strophanthus hispidus und Kombé konstatiert; auch in Coffeasamen kommt es vor. Es handelt sich um eine der wenigen Pyridinobasen von allgemeiner, wenn auch sporadischer Verbreitung. Wie JAHNS feststellte, ist das Trigonellin ein Methylbetain der Nicotinsäure

```
        O ——————— CO
        |          |
        |  ╱CH · C ╲
  CH3·N <            > CH
          ╲CH:CH  ╱
```

Es konnte synthetisch dargestellt werden.

Nach MOOSER (4) enthalten die Samen der Arachis hypogaea ein Alkaloid Arachin $C_5H_{13}N_2O$.

Die Samen von Physostigma venenosum, Calabarbohne, enthalten in ihren Cotyledonen mehrere Alkaloide; darunter ist das wichtigste das Physostigmin oder Eserin, 1864 durch JOBST und HESSE (5) entdeckt, von der Zusammensetzung $C_{15}H_{21}N_3O_2$. SALWAY (6) führte als weitere Alkaloide das Physovenin auf: $C_{14}H_{18}N_2O_3$, welches ein Zwischenprodukt zwischen Physostigmin und dem zu erwähnenden Eserolin sein dürfte, und das Eseramin, F 245°. Das von HARNACK (7) unterschiedene Calabarin dürfte nach EHRENBERG (8) nur ein Zersetzungsprodukt des Eserins sein. Nach POLONOWSKI scheint es sich nur um zwei nahestehende Hauptalkaloide der Calabarbohne zu handeln: Eserin $C_{15}H_{22}O_2N_3$ und Generserin $C_{15}H_{21}O_3N_3$. Ob Eserin mit den in Mucuna-Arten vorgefundenen Alkaloiden etwas zu tun hat, ist zweifelhaft (9). BECKURTS (10) fand 0,08% Gesamtalkaloidgehalt bei Physostigma. Physostigmin ist linksdrehend, dimorph, in zwei Modifikationen mit F 86° und 105° bekannt. Physostigminlösung nimmt beim Stehen eine tiefblaue Farbe an; setzt man Phthalsäurehydrat zu, so erscheint rote Fluoreszenz (11). Mit diazotierter Sulfanilsäure gibt es eine rote Reaktion, was nach EISSLER (12) für das Vorhandensein eines Pyrrolringes spricht. Die Forschungen von SALWAY (13) zeigten, daß aus Eserin bei Einwirkung verdünnter NaOH die Base Eserolin $C_{13}H_{18}N_2O$ entsteht, die mit Zinkstaub destilliert Methylindol liefert. POLONOWSKI (14) wies

---

1) E. JAHNS, Ber. chem. Ges., *18*, 2518 (1885); *20*, 2840 (1887). HANTZSCH, Ebenda, *19*, 31 (1886). Synthese: A. PICTET u. GENEQUAND, Ebenda, *30*, 2122 (1897). — 2) E. SCHULZE u. S. FRANKFURT, Ebenda, *27*, 769 (1894). F. MARINO-ZUCCO u. G. VIGNOLO, Ebenda, *28*, 558 (Ref.) (1895). E. SCHULZE, Ztsch. physiol. Chem., *47*, 544 (1906). — 3) THOMS, Ber. chem. Ges., *31*, 271, 404 (1898). — 4) W. MOOSER, Landw. Vers.stat., *60*, 321 (1904). — 5) JOBST u. HESSE, Lieb. Ann., *129*, 115. ORLOFF, Chem. Zentr. (1897), I, 1214. — 6) A. H. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *99*, 2148 (1911); Amer. Journ. Pharm., *84*, 49 (1912). — 7) E. HARNACK u. L. WITKOWSKI, Arch. exp. Pathol., *5*, 401 (1876); *12*, 335 (1880). A. POEHL, Just (1880), I, 348. — 8) A. EHRENBERG, Chem. Zentr. (1894), II, 439. — 9) Mucuna: HOLMES, Pharm. Journ. (3), *9*, 313. DRIESSEN-MAREEUW, Just (1901), II, 22. — 10) H. BECKURTS, Apoth.-Ztg., *20*, 670 (1905). Wirkung: W. HEUBNER, Arch. exp. Pathol., *53*, 313 (1905). — 11) P. GAUBERT, Compt. rend., *149*, 852 (1909). — 12) FR. EISSLER, Biochem. Ztsch., *46*, 502 (1912). — 13) A. H. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *101*, 978 (1912); *103*, 351 u. 1988 (1913). FR. STRAUS, Lieb. Ann., *401*, 350 (1913); *406*, 332 (1914). — 14) POLONOWSKI u. NITZBERG, Bull. Soc. Chim. (4), *17*, 27, 235, 290 (1915); *19*, 46 (1916); *21*, 191 (1917); *23*, 335, 356 (1918); Bull. Sci. Pharm., *25*, 129 (1918). HERZIG u. LIEB, Sitz.ber. Wien. Akad., *127*, IIb, 87 (1918); Monatsh. Chem., *39*, 285 (1918).

nach, daß sich das Eserin durch Natriumäthylat in Eserolin und Methylurethan zerlegen läßt, analog auch das Geneserin in Geneserolin. Wie die Reduktions- und Oxydationsversuche am Geneserin und Eserin zeigten, ist die erstere Base als Aminoxyd des Eserins aufzufassen. Man kann ihre Formeln daher schreiben:

$$C_{12}H_{14}N\begin{cases} O \cdot CO \cdot NH(CH_3) \\ N \cdot CH_3 \end{cases} \qquad C_{12}H_{14}N\begin{cases} O \cdot CO \cdot NH(CH_3) \\ N<^{CH_3}_{O} \end{cases}$$

Eserin — Geneserin

Geneserin gibt, mit Eisessig erwärmt, eine Rotfärbung, die mit etwas Schwefelsäure in Grün übergeht.

Das von HARDY und GALLOIS, sowie von HARNACK (1) studierte Alkaloid der Rinde von Erythrophloeum guineense und anderen Arten dieser Gattung, das Erythrophloein $C_{28}H_{43}NO_7$, ferner das Paucin (2) aus den Früchten der Pentaclethra macrophylla $C_{27}H_{39}N_5O_5$, das Nicoulin aus Robinia Nicou Aubl. nach GEOFFROY (3); das in der Zweigrinde von Derris uliginosa Bth. angeblich vorkommende Alkaloid (4); die von Oxytropis Lamberti angegebene Base (5), endlich die von GRESHOFF (6) aus Erythrina Broteroi Hassk. und aus Crotalaria retusa isolierten Alkaloide sind nicht näher bekannt.

Die Physiologie der bei Leguminosen vorkommenden Alkaloide wurde noch nicht in Untersuchung genommen.

F. Die Basen der Erythroxylon-Arten.

Die meisten Erythroxylon-Arten scheinen nach den Untersuchungen von EIJKMAN und LIEBERMANN (7) in Rinde und Blättern reich an Alkaloiden zu sein. Für den Gesamtalkaloidgehalt verschiedener in Java kultivierter Arten gab EIJKMAN folgende Werte an:

	Rinde	Blätter
Erythroxylon Coca . . .	0,976 % (3/4 davon Cocain)	1,3196 %
„ montanum	0,035 %	0,1281 %
„ retusum .	0,041 %	0,1675 %
(Sethia) acuminatum .	—	0,1250%
„ laurifolium . .	—	0,1605 %

Die vorkommenden Alkaloide, deren Physiologie noch größtenteils der Bearbeitung harrt, sind 9 an der Zahl, durchaus der Gattung Erythro-

1) N. GALLOIS u. E. HARDY, Bull. Soc. Chim., *26*, 39 (1876). E. HARNACK u. ZABROCKI, Arch. exp. Pathol., *15*, 403 (1882); Berl. klin. Woch.schr. (1895), p. 159; Arch. Pharm., *234*, 561 (1896). F. B. POWER u. A. H. SALMAY, Amer. Journ. Pharm., *84*, 337 (1912). LABORDE, Ann. Inst. Colon. Marseille, *14*, (2), *5*, 305 (1907). Ein nahestehendes Alkaloid ist vielleicht das Muawin von MERCK, Jahresber., *30*, 118 (1917). — 2) E. MERCK, Chem. Zentr. (1895), I, 434. — 3) E. GEOFFROY, Ann. Inst. Colon. Marseille (1895), *3*, 1. — 4) PERREDÈS u. F. B. POWER, Just (1904), II, 868. — 5) PRESCOTT, Amer. Journ. Pharm., *50*, 564 (1878). — 6) M. GRESHOFF, Ber. chem. Ges., *23*, 3537 (1890). — 7) EIJKMAN, Ann. Jard. Bot. Buitenzorg, *7*, 224 (1888). LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., *22*, 22 u. 675 (1889). Cocagewinnung in Peru: E. POZZI-ESCOT, Rev. gén. Chim. pur. et appl., *16*, 225 (1913). Javanische Kultur: A. W. K. DE JONG, Rec. trav. chim. Pays Bas, *25*, 1 (1905); *27*, 16 (1908); Chem. Weekbl., *5*, 645 u. 666 (1908); Rec. trav. chim. Pays Bas, *31*, 249 (1912). W. WINKLER, Tropenpflanzer (1906); Nr. 2.

xylon eigen, bieten jedoch teilweise interessante Beziehungen zu den Tropinbasen der Solanaceen. Alle enthalten den fünfgliedrigen Pyrrolidinring. Man kann sie von einer gemeinsamen Muttersubstanz, dem „Ekgonin“ $C_9H_{15}NO_3$, ableiten. Diese Basen sind folgende:

Cocain	$C_{17}H_{21}NO_4$	Tropacocain	$C_{15}H_{19}NO_2$
Cinnamylcocain . . .	$C_{19}H_{23}NO_4$	Hygrin	$C_8H_{15}NO$
α- und β-Truxillin .	$(C_{19}H_{23}NO_4)_2$	Cusk-Hygrin	$C_{13}H_{24}NO$
Benzoylekgonin . . .	$C_{16}H_{19}NO_4$	Methylcocain	$C_{13}H_{24}NO_2$

Die vier erstgenannten sind in den Blättern aller Kulturvarietäten von E. Coca vorgefunden worden. Das Cocain wurde 1860 durch NIEMANN (1) aus den Cocablättern isoliert, wo es das Hauptalkaloid (bis 1%) darstellt. Es wird bekanntlich wegen seiner merkwürdigen anästhesierenden Wirkungen in großem Umfange medizinisch verwendet. LOSSEN (2) erkannte, daß Cocain durch Säuren leicht hydrolysiert wird unter Bildung von Methylalkohol, Benzoesäure und der Base Ekgonin:

$$C_{27}H_{21}NO_4 + 2\,H_2O \rightarrow C_6H_5 \cdot COOH + CH_3OH + C_9H_{15}NO_3$$

Kochen mit Wasser zerlegt in Benzoylekgonin und Methylalkohol (3). Auch die Vereinigung der Spaltungsprodukte zu Cocain ist gelungen (4). Die Entdeckung, daß Cocain Methylbenzoylekgonin ist, war praktisch wichtig, weil man nun aus dem aus den „Nebenalkaloiden“ erhältlichen Ekgonin künstliches Cocain herstellen konnte (5). Unter diesen Nebenalkaloiden ist eine Reihe von Ekgoninestern bekannt geworden:

Das Cinnamylcocain ist ein Ekgonin-Zimtsäureester. Es wird sehr reichlich in javanischen Cocablättern gefunden (6). Das α- und β-Truxillin, von HESSE (7) ursprünglich im Gemenge als „Cocamin“ beschrieben, wurde von LIEBERMANN (8) aufgeklärt, welcher die beiden isomeren Basen schied und zeigte, daß beide bei der Verseifung mit Barythydrat Ekgonin, Methylalkohol und Säuren ergeben, die als (α und β)-Truxillsäure $C_8H_{16}O_4$ bezeichnet wurden:

$$C_{38}H_{46}N_2O_2 + 4\,H_2O \rightarrow 2\,C_9H_{15}NO_3 + 2(CH_3OH) + C_{18}H_{16}O_4$$

LIEBERMANN und dessen Schüler (9) klärten auch die Konstitution der Truxillsäuren auf. Es handelt sich um Polymere der Zimtsäure ohne doppelte Bindung: Tetramethylenderivate der Form

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot COOH \\ \quad\;\, | \quad\;\; | \\ COOH \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot COOH \\ \quad\quad | \quad\;\; \cdot \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot COOH \end{array}$$

Zu diesen Estern gehört noch das native Benzoylekgonin (10).

---

1) A. NIEMANN, Lieb. Ann., *114*, 213 (1860). — 2) W. LOSSEN, Ebenda, *133*, 351. — 3) EINHORN, Ber. chem. Ges., *21*, 47 (1888). — 4) W. MERCK, Ebenda, *18*, 2264 (1885). ZD. SKRAUP, Monatsh. Chem., *6*, 560 (1885). EINHORN, l. c. u. p. 3335; Ber. chem. Ges., *22*, 619 (Ref.) (1889). — 5) LIEBERMANN, Ebenda, *21*, 3196; *27*, 2051. EINHORN u. WILLSTÄTTER, Ebenda, *27*, 1523 (1894). — 6) GIESEL, Pharm.-Ztg., *34*, 516 (1889). LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., *21*, 3372. W. GARSED, Pharm. Journ. (1904); Just (1904), II, 847. — 7) O. HESSE, Ber. chem. Ges., *22*, 665; Lieb. Ann., *271*, 180. — 8) LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., *21*, 2342; *22*, 672 (1889). — 9) Ebenda, *21*, 2342; *22*, 124, 130, 680, 782, 2240, 2256, 2261; *23*, 317, 2516; *24*, 2589; *25*, 90; *26*, 834. LANGE, Ebenda, *27*, 1409, 1416; *31*, 2095. HAUSMANN, Ebenda, *22*, 2023. Synthese: C. N. RIIBER, Ebenda, *35*, 2411 (1902). Zur Isomerie: STOBBE, Ebenda, *52*, 1021 (1919). STOERMER u. FOERSTER, Ebenda, p. 1255. STOERMER u. EMMEL, Ebenda, *53*, 497 (1920). — 10) SKRAUP, Monatsh. Chem., *6*, 556 (1885). MERCK, Ber. chem. Ges., *18*, 1594.

Von der Stammsubstanz aller dieser Ester, dem Ekgonin, zeigte STOEHR (1), daß es mit Zinkstaub destilliert Äthylpyridin liefert. EINHORN (2) entdeckte, daß das Anhydroekgonin, mit HCl erhitzt, neben CO_2 eine mit dem Tropidin identische Base gibt, somit Tropidincarbonsäure ist. WILLSTÄTTER (3), der verdiente Erforscher der Solanaceenalkaloide und Tropinbasen, stellte auch die Ekgoninform fest, welche nach WILLSTÄTTER und MÜLLER (4) als β-Carbonsäure des Tropins folgende Kombination des Pyridin- und Pyrrolidinringes darstellt:

```
CH2·CH · CH·COOH
|   |    \
|  N(CH3) CHOH
|   |      |
CH2·CH-----CH2
   Ekgonin,
```

dessen Methylbenzoylester das

```
CH2·CH----CH·CO·O·CH3
|    |     |
|  N(CH3) CH·O·OC·C6H5
|    |     |
CH2·CH----CH2
```

Cocain darstellt.

Cocain ist ein racemischer Stoff; die d-Modifikation ist das Hauptalkaloid der Cocablätter. Bemerkenswert ist die hohe Löslichkeit der Base in Petroläther (5). Bei 100° ist sie stark flüchtig (6). Die Krystalle der Salze zeigen starke Fluoreszenz (7). Die Cocainreaktionen sind mehrfach behandelt (8). FEREIRA DA SILVA (9) dampft festes Alkaloid mit etwas HNO_3 ein, versetzt den Rückstand mit 1—2 Tropfen alkoholischer KOH, worauf beim Verreiben mit dem Glasstabe ein pfefferminzartiger Geruch auftritt; kein anderes aus wässerig-ammoniakalischer Lösung mit Benzin ausziehbares Alkaloid gibt diese Reaktion. SIEMSSEN (10) fand, daß das durch 5 Minuten langes Erhitzen von 0,1 g Cocainsalz mit 1 ccm H_2SO_4 auf 100° erhaltene und mit 2 ccm Wasser verdünnte Reaktionsprodukt mit Natriummolybdat und Ferrocyankalium einen braunroten Niederschlag gibt, wie kein anderes Alkaloid. Mit Nickelsulfat und α-Nitroso-β-Naphthol entsteht nach gelindem Erwärmen mit HCl eine Blaufärbung (11). Ebenso eine Blaufärbung mit Naphthol und KOH (12). Die von DENIGÈS erwähnte Fällung mit Natriumperchlorat ist auch mikrochemisch anwendbar (13). Beim Erhitzen von Cocain mit alkoholischer KOH tritt merklicher Geruch nach Benzoesäuremethylester auf. Zur Bestimmung des Cocains ist von GARSED und COLLIE (14) eine jodometrische Methode ausgearbeitet worden. DE JONG (15) bediente sich der Methode von KELLER.

1) STOEHR, Ber. chem. Ges., *22*, 1126 (1889). — 2) EINHORN, Ebenda, p. 399 (1889). C. LIEBERMANN, Ebenda, *40*, 3602 (1907) meint mit Recht, daß der Anhydroekgoninäthylester wohl in der Pflanze nicht vorgebildet ist. — 3) WILLSTÄTTER, Ebenda, *30*, 2679 (1897); *31*, 1534, 2498 (1898). — 4) WILLSTÄTTER u. W. MÜLLER, Ebenda, *31*, 1212, 2655 (1898). — 5) Löslichkeit: C. REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *47*, 925 (1906). — 6) H. C. FULLER, Journ. Ind. Eng. Chem., *2*, 426 (1910). — 7) C. REICHARD, Pharm.-Ztg., *52*, 698 (1907). — 8) REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *47*, 347 (1906). U. SAPORETTI, Boll. Chim. Farm., *48*, 479 (1909). REICHARD, Chem.-Ztg., *28*, 209 (1904). SCHERBATSCHEW, Apoth.-Ztg., *27*, 441 (1912). — 9) A. J. FEREIRA DA SILVA, Bull. Soc. Chim. (3), *4*, 471 (1889). — 10) H. SIEMSSEN, Pharm.-Ztg., *48*, 534 (1903). — 11) C. REICHARD, Ebenda, *51*, 168 (1906). — 12) Ebenda, p. 591. Ferner H. PROELSS, Apoth.-Ztg., *16*, 779 (1901). FRESENIUS, Qualit. Analyse (1895), p. 573. REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *45*, 645 (1904). — 13) G. DENIGÈS, Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, *52*, 385 (1912). — 14) W. GARSED u. J. N. COLLIE, Proc. Chem. Soc., *17*, 89 (1901); Pharm. Journ., *71*, 784 (1903); Chem. Zentr. (1904), I, Nr. 10. — 15) A. W. K. DE JONG, Rec. trav. chim Pays Bas, *24*, 307 (1905); *25*, 1 (1906); Chem. Weekbl., *5*, 225 (1908). Ekgoninbestimmung: Pharm. Weekbl., *45*, 42 (1908). M. GRESHOFF, Ebenda, *44*, 961 (1907). Extraktion der Cocablätter: A. W. K. DE JONG, Rec. trav. chim. Pays Bas, *25*, 311 (1906); Teijsmania, *17* (1906).

GÜNTHER (1) wies das Vorkommen von Methylcocain im Handelscocain nach. Dieses Alkaloid ist nach seinem Verhalten als Äthylbenzoylekgonin oder Homococain aufzufassen.

Das von GIESEL (2) in javanischen Cocablättern gefundene Tropacocain oder Benzoyl-ψ-tropein $C_{15}H_{19}NO_2$, hat LIEBERMANN (3) näher untersucht. Beim Erhitzen mit HCl gibt es Benzoesäure und die Base $C_8H_{15}NO$: Pseudotropin, welche von dem aus Hyoscin darstellbaren Produkte gänzlich verschieden ist. Es ist stereoisomer zum Tropin und entspricht der Formel

```
CH2·CH——CH2                          CH2·CH——CH2
|    |     |                          |    |     |
|  N(CH3) CH2     Daher ist           |  N(CH3) CH·O·OC·C6H5
|    |     |      Tropacocain :       |    |     |
CH2·CH——CH2                          CH2·CH——CH2
```

Das von LOSSEN (4) in den Cocablättern entdeckte Hygrin wurde durch die Forschungen LIEBERMANNS und seiner Mitarbeiter KÜHLING, CYBULSKI und GIESEL (5) vollständig aufgeklärt. Die Substanz erwies sich nicht als einheitlich, und konnte bei den bolivianischen „Cusco“-Blättern in Hygrin $C_8H_{15}NO$ und Cusk-Hygrin $C_{13}H_{24}N_2O$ getrennt werden. Die Konstitution des α-Hygrins ist sichergestellt; die Substanz gibt, mit Chromsäure oxydiert, Hygrinsäure, welche sich als Methylpyrrolidincarbonsäure erkennen ließ. Hygrin selbst ist ein N-Methylpyrrolidin-α-Äthylketon

```
CH2·CH2
|       \
|        >N(CH3)
|       /
CH2·CH ——————————CO·CH2·CH3.
```

WILLSTÄTTER (6) hat durch die Synthese gezeigt, daß die Hygrinsäure tatsächlich N-Methylpyrrolidin-α-carbonsäure darstellt. HESS (7) hat die vollständige Hygrin-Synthese ausgeführt.

Die Konstitution des Cusk-Hygrins wurde endgültig durch K. HESS bestimmt:

```
      N(CH3)             N(CH3)
      /    \             /    \
  H2C    CH—CH—HC      CH2
   |      |   |   |      |
  H2C——CH2  CO  H2C——CH2
              |
             CH3
```

Die Coca-Alkaloide regen sehr zur biochemischen Erforschung ihres Ursprunges in der Pflanze an, da das Hygrin mit dem Prolin aus Eiweiß in naher Beziehung steht, und wie WILLSTÄTTER hervorhob, Hygrin, Tropacocain, Cocain, die nebeneinander vorkommen, genetische Beziehungen aufweisen dürften:

---

1) F. GÜNTHER, Ber. pharm. Ges., *9*, 38 (1899). Das Cocainidin von G. L. SCHÄFER, Chem. Zentr. (1899), I, 1293 soll hiervon verschieden sein. — 2) GIESEL, Pharm.-Ztg. (1891), p. 419. — 3) LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., *24*, 2336, 2587; *25*, 927. Reaktionen: C. REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *49*, 337 (1908). — 4) LOSSEN, Lieb. Ann., *121*, 374 (1862); *133*, 352 (1865). — 5) LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., *22*, 675 (1889). LIEBERMANN u. KÜHLING, Ebenda, *24*, 407 (1891); *26*, 851 (1893). LIEBERMANN u. CYBULSKI, Ebenda, *28*, 578 (1895); *29*, 2050. LIEBERMANN u. GIESEL, Ebenda, *30*, 1113 (1897). — 6) R. WILLSTÄTTER, Ebenda, *33*, 1160 (1900). — 7) K. HESS, Ebenda, *46*, 3113; 4104 (1913). Aufklärung der Konstitution des Cusk-Hygrins: HESS u. H. FINK, Ebenda, *53*, 781 (1920).

```
CH2·CH——CH2                CH2·CH——CH2
|    |    |                 |    |    |
|   N(CH3)CO                |   N(CH3)CH·O·CO·C6H5
|    |    |                 |    |    |
CH2·CH2   CH3               CH2·CH——CH2
   Hygrin                      Tropacocain

          CH2·CH——CO·OCH3
          |    |    |
          |   N(CH3)CH·O·CO·C6H5
          |    |    |
          CH2·CH——CH2
              Cocain
```

Vielleicht dürfte noch das Tropinon

```
CH2·CH——CH2
|    |    |
|   N(CH3)CO + H2O
|    |    |
CH2·CH——CH2
```

unter den Nebenalkaloiden der Cocablätter gefunden werden, womit ein weiteres Übergangsglied von Tropacocain zu Cocain sichergestellt wäre.

De Jong (1) verfolgte die Verringerung des Alkaloidgehaltes mit dem Größer- und Älterwerden der Blätter, wobei sich das Cinnamylcocain in Cocain umbildet. Doch ist diese prozentische Alkaloidabnahme durch die relativ große Massenzunahme der Organe bedingt, denn absolut genommen nimmt, wie Tunmann (2) fand, das Alkaloidgehalt der Blätter zu. Beim Wachstum der Keimlinge wird Alkaloid neu gebildet. Die Alkaloide sind vor allem in den chlorophyllarmen Geweben lokalisiert, besonders in der Epidermis, und kommen nicht in den Chloroplasten vor.

G. Weitere Alkaloide aus der Reihe Geraniales.

Von Zygophyllaceen ist Peganum Harmala als alkaloidhaltig bekannt, dessen Samen etwa 4 % Alkaloide, angeblich an Phosphorsäure gebunden, enthält. Dieselben haben ausschließlich in der Samenschale ihren Sitz. Die Harmalabasen, zuerst durch Goebel und Fritzsche untersucht (3), sind in neuerer Zeit besonders durch O. Fischer (4) und W. H. Perkin j. (5) studiert worden. Das Hauptalkaloid ist das Harmalin $C_{13}H_{14}N_2O$, welches als Dihydroderivat zu dem zweiten Alkaloid, dem Harmin $C_{13}H_{12}N_2O$ gehört. Das dritte Alkaloid, Harmol $C_{12}H_{10}N_2O$, ist durch Methylentziehung aus dem Harmin zu erhalten. Die Lösungen der Salze dieser Basen zeigen blaue Fluoreszenz. Bezüglich der Konstitution der Harmalabasen steht so viel sicher, daß in ihnen ein Pyridinring enthalten ist. Ungewiß ist die Existenz eines Pyrrolringes, und die Annahme einer chinolinartigen Ringverbindung in diesen Basen.

---

1) A. W. K. de Jong, Rec. trav. chim. Pays Bas, *25*, 233 (1906). Lokalisation: E. Reens, La Coca de Java, Lons le Saunier (1919). — 2) O. Tunmann u. R. Jenzer, Schweiz. Woch.schr. Chem. Pharm., *48*, 17 (1909). — 3) Goebel, Lieb. Ann., *38*, 363 (1837). J. Fritzsche, Ebenda, *64*, 360 (1847); *88*, 327 (1853); *92*, 330 (1854); Journ. prakt. Chem., *41*, 31 (1847). — 4) O. Fischer, Ber. chem. Ges., *18*, 400 (1885); *22*, 637; *30*, 2481 (1897); *38*, 329 (1905); Chem. Zentr. (1901), I, 957; Ber. chem. Ges., *45*, 1930 (1912); *47*, 99 (1914). F. Flury, Arch. exp. Pathol., *64*, H. 1 (1910). V. Hassenfratz, Compt. rend., *154*, 215 (1912); *155*, 284 (1912). — 5) W. H. Perkin jun. u. R. Robinson, Journ. Chem. Soc., *101*, 1775 (1912); *103*, 1973 (1913). Aufklärung der Konstitution: Dieselben, Ebenda, *115*, 933, 967 (1919).

Unter den alkaloidführenden Rutaceen sind am besten untersucht die Blätter verschiedener südamerikanischer Pilocarpus-Arten, welche als „Yaborandi" im Handel sind. Zahlreiche Arten, die bei HOLMES (1) näher angeführt sind, besitzen alkaloidreiche Blätter. Im Handel scheinen P. pennatifolius Lem., Jaborandi Holm. und vielleicht P. Selloanus Wngl. die häufigste Ware zu bilden. Nach DUVAL (2) würde noch P. racemosus Vahl dazukommen. Nach PAUL und COWNLEY (3) beträgt der Gesamtgehalt an Alkaloiden bei

Pilocarpus microphyllus Stapf (Maranham-Jaborandi) . .	0,84 %
„ spicatus Holm. (Aracati-Jaborandi)	0,16 %
„ trachylophus Holm. (Ceara-Jaborandi)	0,40 %
„ Jaborandi Baill.	0,72 %

TUNMANN (4) fand bei der Analyse der Teile eines 25 Jahre alten Pilocarpusexemplares (pennatifolius Lem.) in La Mortola kultiviert, in den Blütenstielchen 0,51 %, den Blütenknospen 0,44 %, den Blütenachsen 0,27 %, den Fiederblättchen 0,24 %, den Blattspindeln 0,23 % und in den jungen Sprossen 0,18 %. Die Lokalisation der Alkaloide ist wie bei Erythroxylon hauptsächlich in den chlorophyllarmen Partien der Blätter (5). Bei den meisten Arten bildet das 1874 durch HARDY (6) aufgefundene Pilocarpin das Hauptalkaloid. Es ist nach JOWETT und PYMAN (7) auch bei Pilocarpus racemosus mit 0,12 % in den Blättern das einzige krystallisierbare Produkt. Die Zusammensetzung der Base ist $C_{11}H_{16}N_2O_2$. Isomer damit ist das nach JOWETT (8) als natürliche Base in den Jaborandiblättern vorkommende Isopilocarpin, welches auch durch alkoholische KOH aus Pilocarpin gewonnen werden kann. HOLMES fand es auch in den Blättern von P. microphyllus (9). Hingegen ist das Jaborin, welchem HARNACK (10) dieselbe Formel wie dem Pilocarpin zugeschrieben hatte, nach JOWETT kein einheitlicher Stoff, sondern ein Gemisch aus Pilocarpidin, Isopilocarpidin und etwas Pilocarpin. Das von HARNACK entdeckte Pilocarpidin hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2O_2$. In P. spicatus fanden PETIT und POLONOWSKI (11) andere Alkaloide, das Pseudojaborin und Pseudopilocarpin. Die Blätter der Pil. microphylla endlich enthalten nach LEGER und ROQUES (12) ein weiteres Alkaloid, das Carpilin, $C_{16}H_{18}N_2O_3$, F 184 bis 185°, eine einsäurige Base mit Lactoncharakter. Es ist identisch mit dem von PYMAN (13) beschriebenen Pilosin aus derselben Pflanze. Die Erforschung der chemischen Konstitution des Pilocarpins (14) hat zu dem

1) E. HOLMES, Pharm. Journ. (1894—95), p. 520. — 2) A. P. DUVAL, Thèse Pharm. Paris 1905; Biochem. Zentr., *5*, 707. — 3) PAUL u. COWNLEY, Pharm. Journ. (1896), p. 1. — 4) O. TUNMANN, Apoth.-Ztg., *24*, 732 (1909). — 5) Vgl. O. TUNMANN u. R. JENZER, Schweiz. Woch.schr. Chem. Parm., *47* 177 (1908); *48*, 17 (1909). — 6) HARDY, Bull. Soc. Chim., *24*, 497 (1874); Ber. chem. Ges., *8*, 1594 (1875). — 7) H. A. D. JOWETT u. F. L. PYMAN, Proc. Chem. Soc., *28*, 268 (1913). — 8) JOWETT, Ber. chem. Ges., *33*, 2892 (1900); Chem.-Ztg., *24*, Nr. 23 (1900); Proc. Chem. Soc., *16*, 49, 123 (1900); Journ. Chem. Soc., *77*, 473, 851 (1900); Proc. Chem. Soc., *21*, 172 (1905). — 9) E. M. HOLMES, Pharm. Journ. (4), *18*, 54 (1904). — 10) E. HARNACK, Zentr. med. Wiss. (1885), p. 417; Arch. exp. Pathol., *2*, 439; Ber. chem. Ges., *19*, 613 (Ref.). — 11) A. Petit u. M. POLONOWSKI, Journ. Pharm. et Chim. (6), *5*, Nr. 8 (1897). — 12) E. LÉGER u. F. ROQUES, Compt. rend., *155*, 1088 (1912); Journ. Pharm. et Chim. (7), *7*, 5 (1912); Compt. rend., *156*, 1687 (1913); Journ. Pharm. et Chim. (7), *8*, 56 (1913). — 13) FR. L. PYMAN, Journ. Chem. Soc., *101*, 2260 (1913). — 14) HARNACK u. MEYER, Lieb. Ann., *204*, 67 (1880). A. POEHL, Just (1880), I, 354; Ber. chem. Ges., *12*, 2185 (1879). P. CHASTAING, Compt. rend., *94*, 223 (1882). L. MERCK, Dissert. Freiburg (1883). E. MERCK,

interessanten Ergebnis geführt, daß dieses Alkaloid mit dem Pyridin nicht in Beziehung steht, sondern sich wie kein anderes Alkaloid an das Coffein und Theobromin anschließt, indem es einen Methylglyoxalinring enthält, und bei der Oxydation, wie PINNER und SCHWARZ (1) nachwiesen, Monomethylharnstoff liefert. Als weiteres Produkt der Oxydation entsteht Homopilomalsäure $C_8H_{14}O_5$, in der die Gruppierung

```
C2H5 · CH · CH · CH2
       |    |    |
       OC  CH2   C
        \  /
         O
```

anzunehmen ist. Man gibt demnach dem Pilocarpin die Konstitutionsformel

```
        +             +                               –             +
C2H5 · CH · CH — CH2 · C · N(CH3)        C2H5 · CH · CH — CH2 · C · N(CH3)
       |    |          ‖     \                   |    |          ‖     \
       CO  CH2         CH·N ⁄ CH                 CO  CH2         HC · N ⁄ CH
        \  /                                      \  /
         O                                         O
     Pilocarpin                                Isopilocarpin
```

Durch die Versuche über die Umwandlung von Pilocarpin in Isopilocarpin kam JOWETT (2) zur Auffassung, daß die beiden Basen Stereoisomere in dem durch die obigen Formelbilder angedeuteten Sinne sind. Pilocarpin wird durch Bichromat gefällt; der Niederschlag ist in Chloroform unlöslich (3). BARBAL (4) fand eine Farbenreaktion mit Natriumpersulfat.

Über die übrigen Rutaceenalkaloide ist wenig bekannt. Von Cusparia trifoliata (W.) leitet man die Angosturarinde des Handels ab, die, wie bereits ältere Angaben lehren, eine Reihe von Alkaloiden enthält (5). Nach den neueren Arbeiten von TROEGER (6) ist die Zusammensetzung des Cusparins $C_{19}H_{17}NO_3$, eine Base mit gut krystallisierenden Salzen. Mit Salpetersäure liefert es Oxychinolincarbonsäure, bei der Zinkstaubdestillation Chinolin, so daß es in Zukunft wohl unter den Chinolinbasen seinen Platz einzunehmen hat. Dann enthält die Rinde noch ziemlich viel Galipin $C_{20}H_{21}NO_3$; das Cusparein ist $C_{18}H_{19}NO_2$ mit F 56°; Galipoidin $C_{19}H_{15}NO_4$ F 233°, in reinem Zustande farblos, die alkoholische Lösung zeigt grüne Fluoreszenz; es wird nur in sehr kleiner Menge gefunden. Cus-

---

Chem. Zentr. (1897), I, 476. E. HARDY u. CALMELS, Compt. rend., *102*, 1251 (1886); *105*, 68 (1887). PETIT u. POLONOWSKI, Chem. Zentr. (1897), I, 1126, 1213; II, 131, 361. H. A. JOWETT, Proc. Chem. Soc., *17*, 56, 198; *19*, 54; Journ. Chem. Soc., *79*, 1331 (1901); *83*, 438 (1903). HERZIG u. MEYER, Monatsh. Chem., *19*, 56 (1898).

1) A. PINNER u. F. KOHLHAMMER, Ber. chem. Ges., *33*, 1424 u. 2357 (1900); *34*, 727 (1901). PINNER u. R. SCHWARZ, Ebenda, *35*, 192, 2441 (1902); *38*, 1510, 2560 (1905). — 2) H. A. JOWETT, Journ. Chem. Soc., *87—88*, 794 (1905). FR. L. PYMAN, Ebenda, *97—98*, 1814 (1910). — 3) H. HELCH, Pharm. Post, *39*, 313 (1906). G. MEILLÈRE, Journ. Pharm. et Chim. (7), *6*, 108 (1912). — 4) E. BARRAL, Ebenda (6), *19*, 188 (1904). Reaktionen ferner bei C. REICHARD, Pharm. Zentr. Halle, *48*, 417 (1907). H. HELCH, Chem. Zentr. (1902), II, 146. A. WANGERIN, Ebenda, p. 660. — 5) Lit. KÖRNER u. BÖHRINGER, Ber. chem. Ges., *16*, 2305 (1883). SALADIN, Berzelius Jahresber., *14*, 323 (1835). BECKURTS u. NEHRING, Arch. Pharm., *229*, 591 (1891); *233*, 410 (1895); Chem. Zentr. (1903), II, 1010. G. FRERICHS, Pharm.-Ztg., *48*, 783 (1903). H. BECKURTS, Arch. Pharm., *243*, 470 (1905). — 6) J. TROEGER u. O. MÜLLER, Apoth.-Ztg., *24*, 678 (1909); Arch. Pharm., *248*, 1 (1910). TROEGER u. H. RUNNE, Apoth.-Ztg., *25*, 957 (1910); Arch. Pharm., *249*, 174 (1911). J. TROEGER u. W. KROSEBERG, Ebenda, *250*, 494 (1912). J. TROEGER u. W. BECK, Ebenda, *251*, 246 (1913). TROEGER u. MÜLLER, Ebenda, *252*, 459 (1914).

parin und Galipin ließen sich durch ihre Oxalate gut trennen. Für das Galipin wurde vorläufig nachstehendes Konstitutionsschema aufgestellt:

```
             CH   C—CH2·CH2—C
         CH /  \C/  \CH  CH/  \CH
            |   |   |    |    |
  CH3O · C \   /C\  /CH  CH\  /C · OCH3
             CH   N          C·OCH3
```

Die mehr weniger ausgesprochenen Färbungen der Angosturaalkaloidsalze sind wohl nur auf Beimengungen zurückzuführen.

Die von BECKURTS angeführten Basen Cusparidin $C_{19}H_{17}NO_3$ und Galipidin $C_{19}H_{19}NO_3$ wurden in neuerer Zeit nicht wieder isoliert.

Die Samen der Casimiroa edulis Llav. und Lex., welche nach BICKERN (1) ein Alkaloidglucosid Casimirin zu 0,8% enthalten sollten, führen nach POWER und CALLAN (2) zwei Basen: Casimiroin $C_{24}H_{20}N_2O_8$, mit F 196—197°, farblose Nadeln aus Alkohol, mit 2 OCH_3-Gruppen, und das Casimiroidin $C_{17}H_{24}N_2O_5$ mit F 222°.

In der Wurzelrinde der Fagara xanthoxyloides Lam. wiesen THOMS und THÜMEN (3) einen neuen N-haltigen Körper nach, das Fagaramid $C_{14}H_{17}NO_3$, dessen Natur auch durch die Synthese als Isobutylamid der Piperonylacrylsäure bestimmt worden ist:

```
                                  H
      /\CH:CH · CO · N <
     |  |                       CH2 · CH < CH3
    O\  /                                  CH3
    /  \/
 CH2—O
```

Diese Pflanze ist synonym mit Xanthoxylum senegalense DC., füi welche ein Alkaloid „Artarin" $C_{21}H_{23}NO_4$ und noch eine zweite Base angegeben worden ist (4). Aus der Gattung Xanthoxylum sind noch andere Alkaloide bekannt. STENHOUSE (5) hatte aus X. piperitum das Xanthoxylin angegeben, und andere Befunde beziehen sich auf X. carolinianum (6), Caribaeum L., Perrottelii DC. (7) und scandens Bl. (8). Aus derselben Gattung werden wir das Vorkommen von Berberin zu erwähnen haben. Diese Befunde sind alle wenig geklärt. Nach AULD (9) enthält das Holz der verwandten Chloroxylon Swietenia ein Alkaloid $C_{22}H_{23}NO_7$, Chloroxyloin, F 182—3°, das wahrscheinlich die Ursache der durch dieses Holz verursachten Dermatitis ist. Auch BOORSMA (10) fand bei dieser Rutacee Alkaloid.

Nach ROSENTHAL (11) ist im Phloem der angeblich von Lunasia amara (Syn. Rabelaisia philippinensis (?) stammenden Rinde ein Alkaloid vorhanden, und BOORSMA (12) gab von der Rinde der Lunasia costulata krystallisierbare Alkaloide Lunacrin, Lunacridin, Lunasin an; alle

---

1) W. BICKERN, Arch. Pharm., *241*, 166 (1903). — 2) FR. B. POWER u. TH. CALLAN, Journ. Chem. Soc., *99*, 1993 (1911). — 3) H. THOMS u. F. THÜMEN, Ber. chem. Ges., *44*, 3717 (1911). — 4) GIACOSA u. MONARI, Gazz. chim. ital., *17*, 362 (1887). GIACOSA u. SOAVE, Ebenda, *19*, 303 (1889). — 5) STENHOUSE, Lieb. Ann., *89*, 251 (1854); *104*, 236 (1857). — 6) G. H. COLTON, Amer. Journ. Pharm., *52*, 191 (1880). — 7) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., *98*, 996 (1884). — 8) A. W. VAN DER HAAR, Chem. Zentr. (1903), II, 386. — 9) S. J. AULD, Journ. Chem. Soc., *95*, 964 (1909). — 10) BOORSMA, Mededeel. s'Lands Plantentuin (1900). — 11) J. ROSENTHAL, Chem. Zentr. (1896), I, 1127. — 12) W. G. BOORSMA, Bull. Inst. Bot. Buitenzorg, Nr. 21 (1904).

drei finden sich auch in den Blättern der Pflanze, doch von den beiden ersten nur wenig neben viel Lunasin; außerdem eine vierte Base Lunin. Im Holze ist Lunasin, wahrscheinlich auch Lunacridin zugegen, und noch eine weitere Base. Nach BOORSMA gehört die von ROSENTHAL u. a. als „Lunasia" oder „Rabelaisiarinde" untersuchte Droge nicht zu den Rutaceen, sondern zu der Celastracee Lophopetalum toxicum. HONDA (1) isolierte aus den Blättern von Skimmia japonica Thunb. das Skimmianin $C_{32}H_{29}N_3O_9$. Ein Alkaloid wird schließlich vom Holz der Flindersia australis angegeben (2).

Der Bitterstoff der Früchte von Brucea sumatrana Roxb. (Simarubaceae) ist nach EYKEN (3) ein Alkaloid: Brucamarin. Das von THOMPSON (4) von „Radix Picramniae" angegebene Alkaloid könnte zu einer Simarubacee gehören (Picramnin). Während von Burseraceen kein Alkaloid angeführt wird, hat HOOPER (5) aus der Wurzelrinde der Meliacee Naregamia alata das Naregamin beschrieben. BOORSMA (6) gab Alkaloidgehalt von der Rinde des Sandoricum indicum Cav. und nervosum Bl. an, ebenso von den Samen der Aphanamixis grandifolia Bl. und des Lansium domesticum Jack.

Alkaloidhaltig sind manche Euphorbiaceen. In den Samen von Ricinus communis entdeckte TUSON (7) das Alkaloid Ricinin. SOAVE (8) fand im Endosperm 0,03%, in den Samenschalen 0,15% dieser Substanz. WINTERSTEIN (9) fand Ricinin in allen Organen der Pflanze; die Blätter junger Pflanzen enthalten 1,37%, etiolierte junge Pflanzen nahezu 2,5% Ricinin. Die Zusammensetzung der Base entspricht nach MAQUENNE (10) der Formel $C_8H_8N_2O_2$. Beim Kochen mit alkoholischer KOH wird das Ricinin gespalten in Methylalkohol und die Säure $C_7H_6N_2O_2$: Ricininsäure, als deren Methylester es mithin aufzufassen ist. Die Zinkstaubdestillation liefert Pyridin. Die von MAQUENNE aufgestellte Konstitutionsformel ist nach BÖTTCHER (11) und nach WINTERSTEIN unwahrscheinlich. Ricinin gibt die WEIDELsche Reaktion mit Chlorwasser und NH_3, und bei der CrO_3-Oxydation Blausäure; darin stimmt es mit Histidin überein und dürfte ebenfalls einen Glyoxalinring enthalten.

Ein Alkaloid Drumin aus Euphorbia Drummondii Boiss. gab REID (12) an. Auch Euphorb. pilulifera soll etwas Alkaloid führen (13). Nach PLUGGE (14) enthält die Rinde und der Samen von Daphniphyllum bancanum Kurz ein Alkaloid Daphniphyllin. Damit nicht identisch ist nach YAGI (15) das Alkaloid des japanischen Daphniphyllum macropodum: Daphnimacrin $C_{27}H_{41}NO_4$. Ferner ist die Wurzel der Stillingia silvatica alkaloidhaltig: Stillingin von BICHY (16). OLLIVEIRA (17) gab ein Alkaloid „Johannesin" aus den Samen der Joannesia princeps an. Auch Pierardia, Prosorus, Antidesma und Galearia enthalten nach GRESHOFF (18) Alkaloide.

---

1) J. HONDA, Arch. exp. Pathol., *52*, 83 (1904). — 2) MATTHES u. SCHREIBER, Ber. pharm. Ges., *24*, 385 (1914). — 3) F. EYKEN, Chem. Zentr. (1892), I, 211. — 4) THOMPSON, Amer. Journ. Pharm. (1884), p. 330. — 5) HOOPER, Pharm. Journ. (1888), p. 317. — 6) BOORSMA, Mededeel. s'Lands Plantentuin (1900). — 7) TUSON, Journ. Chem. Soc. (2), II, 195 (1864). — 8) M. SOAVE, Chem. Zentr. (1895), I, 853. — 9) WINTERSTEIN, KELLER u. WEINHAGEN, Arch. Pharm., *255*, 513 (1918). — 10) L. MAQUENNE u. L. PHILIPPE, Bull. Soc. Chim., *31*, 466 (1914); Compt. rend., *138*, 508 (1904). TH. EVANS, Journ. Amer. Chem. Soc., *22*, 39 (1900). — 11) BR. BÖTTCHER, Ber. chem. Ges., *51*, 673 (1918). — 12) REID, Amer. Journ. Pharm., *18*, 263 (1887). — 13) J. ST. HILL, Pharm. Journ. (4), *29*, 141 (1909). — 14) P. C. PLUGGE, Arch. exp. Pathol., *32*, 266 (1893). — 15) S. YAGI, Arch. internat. Pharm. Thér., *20*, 117 (1910). — 16) W. BICHY, Just (1886), II, 336. — 17) M. OLLIVEIRA, Pharm. Journ. (1881), p. 380. — 18) GRESHOFF, Ber. chem. Ges., *23*, 3537 (1890); Ber. pharm. Ges., *9*, 214 (1899). Rinde von Croton Gubouga: GOODSON u. CLEWER, Journ. Chem. Soc. *115*, 923 (1919).

H. Familien der Sapindales.

Aus den grünen Zweigen und Blättern von Buxus sempervirens isolierte schon 1830 FAURE (1) eine Base, die er Buxin nannte. Neueren Untersuchungen zufolge (2) ist jedoch hier eine Reihe verschiedener Alkaloide vorhanden, von denen unterschieden wurden: Buxin, Parabuxin, $C_{24}H_{43}N_3O$, ferner Buxinidin, Parabuxidin und Buxamin. Die früher vermutete Identität des Buxins mit der Lauraceenbase Bebeerin aus Nectandra ist sehr zu bezweifeln (3). In der Rinde der Anacardiacee Loxopterygium (Schinopsis) Lorentzii fand HESSE (4) das Alkaloid Loxopterygin $C_{26}H_{34}N_2O_2$. Von Celastraceen ist Catha edulis als alkaloidführend bekannt, in deren Blättern sich das von FLÜCKIGER (5) studierte Alkaloid Cathin findet, dem vielleicht die Formel $C_{10}H_{18}N_2O$ zukommt. Nach STOCKMAN (6) sind noch zwei andere Alkaloide, Cathidin und Cathinin, vorhanden. BEITTER (7) erhielt 0,03—0,08% Alkaloid aus den Kat-Blättern.

I. Rhamnales, Malvales, Parietales, Opuntiales, Myrtiflorae.

Nur zerstreute Vorkommnisse von Alkaloiden. In der Rhamnacee Ceanothus americanus L. fand GERLACH (8) die Rinde alkaloidhaltig. Dieses Ceanothin ist nach GORDIN (9) keine einheitliche Substanz. Alkaloide wurden weiter von GRESHOFF (10) nachgewiesen in Gouania leptostachya DC. und in den Früchten einer javanischen Zizyphusart. — Ancistrocladus Vahlii enthält nach EIJKMAN (11) ein noch nicht weiter untersuchtes Alkaloid. In allen Teilen, besonders in den Blättern, findet sich ferner bei Carica Papaya ein Alkaloid, das Carpain, aufgefunden durch GRESHOFF (12) und sodann von VAN RIJN (13) näher untersucht. Nach BARGER (14) wäre das Carpain, $C_{14}H_{25}NO_2$, kein Pyridinderivat, sondern ein Lacton einer aminosäureartigen Verbindung, dem die Konstitution:

```
      CH3 H
        \/
        /\
   H2 /    \  / H
     |      <  O · CO
     |      |          > C5H10
   H2 \     <  NH —
        \  /  \ H
        /\
      CH3 H
```

zugeteilt worden ist. Nach WESTER (15) dürfte auch das in Vasconcellea hastata vorkommende Alkaloid mit Carpain identisch sein.

---

1) FAURÉ, Journ. de Pharm., *16*, 428 (1830). — 2) PAVESI u. ROTONDI, Ber. chem. Ges., *7*, 590 (1874). ALESSANDRI, Pharm. Journ. (1882), p. 23. BARBAGLIA, Gazz. chim. ital., *13*, 249 (1883); Ber. chem. Ges., *17*, 2655 (1884); Just (1887), II, 499; (1891), I, 62. — 3) M. SCHOLTZ, Arch. Pharm., *236*, 530 (1898). — 4) HESSE, Lieb. Ann., *21*, 274 (1882). — 5) FLÜCKIGER u. GEROCK, Chem. Zentr. (1887), p. 1377. C. COLLIN, Journ. Pharm. et Chim. (1893), p. 337. — 6) R. STOCKMAN, Pharm. Journ. (4), *35*, 676 (1912). — 7) A. BEITTER, Arch. Pharm., *239*, 17 (1901). — 8) F. GERLACH, Amer. Journ. Pharm. (1891), p. 332. — 9) H. GORDIN, Apoth.-Ztg., *15*, 522 (1900). — 10) GRESHOFF, Ber. chem. Ges., *23*, 3537 (1890); Ber. pharm. Ges., *9*, 214 (1899). — 11) EIJKMAN, Ann. jard. bot. Buitenzorg, *7*, 224 (1888). — 12) M. GRESHOFF, Ber. chem. Ges., *23*, 3537 (1890). — 13) T. VAN RIJN, Arch. Pharm., *231*, 184 (1893); *235*, 332 (1897); Chem. Zentr. (1893), I, 1023; II, 84; (1897), I, 985; II, 554. — 14) GEO. BARGER, Journ. Chem. Soc., *97*, 466 (1910). — 15) D. H. WESTER, Ber. pharm. Ges., *24*, 125 (1914).

Die Samen der Sterculia javanica R. Br. fand BOORSMA (1) schwach alkaloidhaltig.

Größere Verbreitung haben Alkaloide in der Familie der Cactaceae, wie man durch die Arbeiten von LEWIN, HEFFTER, HEYL, KAUDER erfahren hat (2). Als alkaloidführende Cacteen sind zu nennen Cereus peruvianus und C. pecten aboriginum Engelm. Letzterer enthält nach HEYL die Base Pectenin. Cer. grandiflorus ist nach SHARP (3) alkaloidfrei. Das „Cactin" von BONNET und BAY-TOSSIER (4) existiert nicht. Pilocereus Sargentianus Orcutt enthält nach HEYL das Pilocerein $C_{30}H_{44}N_2O_4$. Aus der Gattung Phyllocactus wurden von HEFFTER als alkaloidhaltig namhaft gemacht Ph. Ackermannii und (Epiphyllum) Russellianus (Hook.); außerdem Echinocereus mamillosus. Wichtige alkaloidreiche Vertreter besitzt die Gattung Echinocactus. Zu Echinocactus Williamsii Lem. sind nach SCHUMANNS (5) Bearbeitung der Cactaceen jene Arten zu rechnen, welche LEWIN und HEFFTER als Anhalonium Williamsii, Anhalonium Lewinii und Jourdanianum anführten. A. Williamsii und Lewinii enthalten das Alkaloid Pellotin $C_{22}H_{12}N \cdot (OCH_3)_2 \cdot OH$. Die erstere Art zu 0,9%, in der zweitgenannten Art wird es von fünf anderen Basen begleitet. Das Lophophorin $C_{13}H_{17}NO_3$ ist das Hauptalkaloid des „Anhalonium Lewinii". Außerdem wurden in dieser Cactee nachgewiesen das Anhalonin $C_{12}H_{15}NO_3$, das Mezkalin $C_8H_8N(OCH_3)_3$, das Anhalonidin $(OCH_3)_2 \cdot OH \cdot C_{10}H_7 : NH$ und das Anhalamin $C_{11}H_{15}NO_3$. Der Gesamtgehalt an Alkaloiden beträgt 1,1% des trockenen Materiales. Anhalin wurde in geringer Menge in Ariocarpus fissuratus (Engl.) gefunden. Anhalin entspricht nach HEFFTER der Formel $C_{10}H_{17}NO$. Auch Ariocarpus retusus Scheidw. (Anhalonium prismaticum) ist alkaloidhaltig. HEFFTER fand endlich Alkaloide in Mamillaria cirrhifera (als „Echinocactus Visnagra" im Handel) und M. centricirrha. Vielleicht hat man es in den Cacteenbasen nicht mit Pyridinbasen zu tun, indem HEFFTER nachwies, daß wenigstens das Mezkalin einen Pyrogalloltrimethyläther mit einer N-haltigen Seitenkette darstellt (6).

Nach SPÄTH (7) ist letztere Auffassung zutreffend. Für Anhalonin und Lophophorin läßt sich noch nichts Bestimmtes sagen. Das Anhalin jedoch wäre nach SPÄTH identisch mit Hordenin und deshalb zu streichen; es hat nicht die von HEFFTER angegebene Zusammensetzung, sondern ist $C_{10}H_{15}ON$. Für Anhalamin, Anhalonidin und Pellotin gibt der genannte Forscher weit abweichende Werte und nachfolgende Konstitutionsformeln:

---

1) BOORSMA, Med. s'Lands Plantentuin (1900). — 2) L. LEWIN, Arch. exp. Pathol., *24*, 401 (1888); *34*, 374 (1895); Chem. Zentr. (1894), II, 565 u. 1042. A. HEFFTER, Ber. chem. Ges., *27*, 2975 (1894); *29*, 216 (1896); *34*, 3004 (1901); Apoth.-Ztg., *11*, 746 (1896); Arch. exp. Pathol., *34*, 65 (1894); *40*, 385 (1898). G. HEYL, Arch. Pharm., *239*, 451 (1901). E. KAUDER, Ebenda, *237*, 190 (1899). — 3) G. SHARP, Pharm. Journ. (1897), Nr. 1434. — 4) BONNET u. BAY-TOSSIER, Pharm. Post (1891), p. 1008. — 5) K. SCHUMANN, Natürl. Pflanzenfamil. von Engler u. Prantl, Bd. III, Abt. 6a, p. 187, 196. — 6) Vgl. auch HEFFTER u. CAPELLMANN, Ber. chem. Ges., *38*, 3634 (1905). — 7) E. SPÄTH, Monatsh. Chem., *40*, 129 (1919).

Anhalamin

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$

CH_3O OCH_3

OH

Anhalonidin

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$

CH_3O OCH_3

OH

Pellotin

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$

CH_3O OCH_3

OH

wobei die Gruppen in (4) und (5) auch in vertauschter Stellung vorhanden sein könnten.

Für Mezcalin wurde durch die Synthese die Richtigkeit der Formel

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$

CH_3O OCH_3

OCH_3

nachgewiesen.

Die physiologischen Verhältnisse dieser Basen fanden noch keine Bearbeitung.

Punica Granatum führt in der Rinde der Zweige, des Stammes und der Wurzel Alkaloide, von denen TANRET (**1**) etwa 3—4‰ in krystallinischem Zustande als Ausbeute erhielt. RIGHINI (**2**) hatte als „Punicin" ein unreines Präparat beschrieben. TANRET nannte sein krystallisiertes Alkaloid Pelletierin. Doch handelt es sich auch hier, wie TANRET alsbald fand, um eine Mischung nahestehender Basen, von denen TANRET (**3**) vier unterschied: das Pelletierin, Pseudopelletierin, Isopelletierin und das Methylpelletierin. Um die Chemie dieser Alkaloide, denen PICCININI (**4**) noch eine weitere dem Methylpelletierin isomere Base hinzufügte, haben sich CIAMICIAN und SILBER, sowie PICCININI Verdienste erworben (**5**). Zuletzt haben die Forschungen von HESS (**6**) die Punica-Alkaloide erschöpfend klargelegt. Alle Punicabasen leiten sich, wie man sieht, leicht vom Coniin ab:

---

1) TANRET, Compt. rend., *86*, 1270; *87*, 358 (1878). DURAND, Journ. Pharm. et Chim. (4), *28*, 168 (1878). — **2**) RIGHINI, Journ. de Pharm., *5*, 298 (1846). — **3**) C. TANRET, Compt. rend., *88*, 716 (1879); *90*, 695 (1880). — **4**) A. PICCININI, Chem. Zentr. (1899), II, 879. — **5**) G. CIAMICIAN u. P. SILBER, Ber. chem. Ges., *25*, 514, 1601 (1892); Gazz. chim. ital., *24*, 350 (1894); Ber. chem. Ges., *26*, 156, 2738 (1893); *27*, 2738, 2850 (1894); *29*, 481 (1896). A. PICCININI, Chem. Zentr. (1899), I, 1292; II, 808, 828; (1900), I, 140; (1901), II, 643. R. WILLSTÄTTER u. H. VERAGUTH, Ber. chem. Ges., *38*, 1975 (1905). — **6**) H. HESS, Ebenda, *50*, 368 u. 380 (1917); Ebenda, p. 1192 u. 1386; *51*, 1375 (1918); *52*, 964 u. 1005 (1919). WERNER, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 669 (1918).

Pseudo-pelletierin $C_9H_{15}NO$

CH_2
H_2C CH_2
HC CH
N
CH_3
H_2C CH_2
CO

Methyl-isopelletierin $C_9H_{17}NO$

CH_2
H_2C CH_2
H_2C $CH \cdot CO \cdot C_2H_5$
N
CH_3

Base von Hess isomer zu vorigem $C_9H_{17}NO$

CH_2
H_2C CH_2
H_2C $CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$
N
CH_3

Isopelletierin $C_8H_{15}NO$

CH_2
H_2C CH_2
H_2C $CH \cdot CO \cdot C_2H_5$
NH

Pelletierin $C_8H_{15}NO$

CH_2
H_2C CH_2
H_2C $CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH$
NH

[Coniin $C_8H_{17}N$]

CH_2
H_2C CH_2
H_2C $CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$
NH

Das Pelletierin ließ sich auch glatt zu Coniin reduzieren und ist als Aldehyd desselben zu betrachten.

So wie Coniin sind die Punicabasen stark alkalische Flüssigkeiten, bis auf das Pseudopelletierin, das bei Zimmertemperatur fest ist.

Die Wurzelrinde von Punica ist nach Stoeder (1) mit 1% Ausbeute viel alkaloidreicher als die Stammrinde, welche nur 1/3 davon enthält.

Von Myrtaceen wurde nur aus der Jambosawurzel durch Gerrard (2) das nicht weiter bekannte Alkaloid Jambosin $C_{10}H_{15}NO_3$ angegeben.

K. Umbelliflorae.

Von allen Umbelliferen sind bisher nur Conium maculatum L. und Aethusa Cynapium mit Sicherheit als alkaloidführende Pflanzen bekannt (3). Doch ist in Aethusa, die wie Conium Coniin enthält (4), nur sehr wenig Alkaloid vorhanden. Conium maculatum (wie es mit den anderen Arten oder Unterarten dieser Gattung bezüglich des Alkaloidgehaltes steht, bleibt noch zu untersuchen), ist in allen grünen Teilen bis zum Juni sehr reich an Basen; enthält am meisten, wenn die Pflanze in voller Blüte steht und eben Früchte ansetzt, nach Farr und Wright (5) 2,13% gegen 0,674% in den früheren Stadien, die Wurzeln enthalten weniger (6). In den Früchten fanden Farr und Wright (5) 0,8—1,3% Alkaloid, am meisten wenn sie sich eben gelb färben. Die Alkaloide von Conium sind sämtlich relativ einfach gebaute Pyridinobasen, flüchtige Flüssigkeiten, denen nur im unreinen Zustande der eigentümliche, auch dem unreinen Acetamid anhaftende, Mäuseharngeruch

---

1) Stoeder, Just (1894), I, 409. Bestimmung der Granatbasen: E. Ewers, Arch. Pharm., *237*, 49 (1899). — 2) A. W. Gerrard, Ber. chem. Ges. *17*, 174 (Ref.), (1884). — 3) Vielleicht enthält Pastinaca sativa ein Alkaloid: H. W. van Urk, Pharm. Weekbl., *56*, 1390 (1919), Pastinacin. — 4) Fr. H. Power u. Fr. Tutin, Journ. Amer. Chem. Soc., *27*, 1461 (1905). W. Bernhardt, Arch. Pharm., *213*, 117 (1880). — 5) E. H. Farr u. R. Wright, Pharm. Journ. (1904), *18*, 185; (1893—94), p. 188. — 6) Lepage, Journ. Pharm. et Chim. (5), *11*, 10 (1885).

der Schierlingspflanze zukommt. Das Coniin, die Hauptbase, wurde 1831 durch GEIGER (1) zuerst isoliert. HOFFMANN (2) erkannte richtig seine Zusammensetzung $C_8H_{17}N$. Coniin ist eine racemische Substanz; die natürliche Base ist d-Coniin. HOFMANN stellte fest, daß Coniin als Propylpiperidin oder n-Propylhexahydropyridin aufzufassen ist.

$$NH{<}\begin{matrix}CH_2 \text{————————————} CH_2\\ CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}{>}CH_2$$

Dementsprechend liefert Coniin mit Zinkstaub erhitzt unter Abspaltung von 6 H die Base Conyrin $C_8H_{11}N$, die bei ihrer Oxydation α-Pyridincarbonsäure oder Picolinsäure gibt. LADENBURG (3) gelang es vom synthetischen Propylpiperidin ausgehend, zunächst zu dem isomeren Isoconiin zu gelangen, welches lange Zeit als das wirkliche Coniin angesehen wurde, aber erst auf 300° erhitzt sich zu Coniin umlagert. Durch die Herstellung der Bitartrate mit d- und l-Weinsäure gewinnt man die natürlichen optisch-aktiven Coniine. Charakteristische Reaktionen sind für Coniin kaum bekannt (4).

Begleitalkaloide des Coniins sind: das von PLANTA und KEKULÉ (5) entdeckte Methylconiin $C_8H_{19}N$, welches nach AHRENS (6) als das (1) Methyl-l-Coniin aufzufassen ist. Aus den Coniumblüten isolierte WERTHEIM (7) zuerst das Conhydrin $C_8H_{17}NO$. Dasselbe gibt mit Phosphorsäureanhydrid eine Base, welche HOFMANN als ein Gemenge zweier Tetrahydropropylpyridine oder „Coniceine" erkannte. Für die Konstitution des Conydrins (8) hat die Formel $NH{<}\begin{matrix}CH_2 \text{————————————} CH_2\\ CH(CHOH\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}{>}CH_2$, α-Äthylpiperidylalkin, zu gelten. Eine den erwähnten Tetrahydropyridinen isomere Base fand WOLFFENSTEIN (9) auch nativ in den Coniumfrüchten auf. Sie erhielt die Benennung γ-Conicein $C_8H_{15}N$. Dasselbe soll mitunter in sehr großer Menge im Rohconiin des Handels vorkommen. Es hat die Konstitution: $NH{<}\begin{matrix}CH_2 \text{——————————} CH_2\\ C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):CH\end{matrix}{>}CH_2$. MERCK (10) entdeckte schließlich noch eine weitere dem Conhydrin isomere Base in den Coniumfrüchten, welche den Namen Pseudoconhydrin erhielt. Sie wurde

---

1) GEIGER, Mag. Pharm., *35*, 72 u. 259 (1831). GIESECKE, Arch. Pharm. (1), *20*, 97 (1827). LIEBIG, Schweigg. Journ., *67*, 201 (1833). BOUTRON-CHARLAND u. O. HENRY, Ann. Chim. et Phys. (2), *61*, 337 (1836). — 2) A. W. HOFMANN, Ber. chem. Ges., *14*, 705 (1881); *15*, 2313 (1882); *16*, 558 (1883); *17*, 825 (1884); *18*, 5 u. 109 (1885). — 3) A. LADENBURG, Ebenda, *19*, 439 u. 2578 (1886); *39*, 2486 (1906); *40*, 3734 (1907). K. LÖFFLER u. C. FREYTAG, Ebenda, *42*, 3427 (1909). Widerlegung des Isoconiins von LADENBURG: K. HESS u. WELTZIEN, Ebenda, *53*, 139 (1920). Coniinderivate: P. NEOGI, Journ. Chem. Soc., *101*, 1608 (1912). — 4) Vgl. C. REICHARD, Pharm. Zentr. Halle, *46*, 385 (1905). E. GABUTTI, Boll. Chim. Farm., *45*, 289 (1906). W. J. DILLING, Pharm. Journ. (4), *29*, 34 (1909). D. VITALI, Chem. Zentr. (1900) II, 114. — 5) A. v. PLANTA u. A. KEKULÉ, Lieb. Ann., *89*, 129 (1854). — 6) F. AHRENS, Ber. chem. Ges., *35*, 1330 (1902). J. v. BRAUN, Ebenda, *50*, 1477 (1917). (3) Methylconidin: K. LÖFFLER u. H. REMMLER, Ebenda, *43*, 2048 (1910). — 7) TH. WERTHEIM, Lieb. Ann., *100*, 328 (1856); *123*, 157 (1862); *130*, 269 (1864). — 8) K. LÖFFLER u. R. TSCHUNKE, Ber. chem. Ges., *41*, 929 (1909). J. M. ALBAHARY u. LÖFFLER, Compt. rend., *147*, 996 (1908). LÖFFLER, Ber. chem. Ges., *37*, 1879 (1904). R. WILLSTÄTTER, Ebenda, *34*, 3166 (1901). β-Conicein: LÖFFLER, Ebenda, *38*, 3326 (1905); *42*, 94, 107 (1909); Ebenda, 948; Ebenda 3420 (1909). — 9) R. WOLFFENSTEIN, Ebenda, *28*, 302 (1895); *29*, 1956 (1896). J. BRAUN u. A. STEINDORFF, Evenda, *38*, 3094 (1905). Synthese: S. GABRIEL, Ebenda, *42*, 4059 (1909). — 10) MERCK, Ebenda, *24*, 1671 (1891).

durch LADENBURG, ENGLER, LÖFFLER näher untersucht (1). Dieses Alkaloid geht nach ENGLER leicht in Conhydrin über. Doch scheint es nach LÖFFLER, daß diese Beobachtung auf beigemengtes Conhydrin zurückzuführen ist, und das Pseudoconhydrin eine ganz andere Struktur hat, indem die OH-Gruppe nicht in der Seitenkette steht. Über die einzelnen Eigenschaften der Coniumbasen hat DILLING (2) ausführliche tabellarische Übersichten geliefert, die im Originale eingesehen werden wollen. Die Trennung der Basen als Benzoylprodukte mit Benzoylchlorid und KOH hat V. BRAUN (3) durchgeführt.

Conium maculatum soll nicht immer Alkaloide enthalten; nach ROCHLEDER ist das schottische Conium alkaloidfrei, was allerdings nicht in neuerer Zeit bestätigt worden ist. In den Früchten sind nur die innersten Schichten der Schale alkaloidhaltig; Endosperm und Embryo sind alkaloidfrei (4). In den übrigen Teilen der Pflanze scheint die Lokalisation der Alkaloide nicht eruiert zu sein. Zum mikrochemischen Nachweise empfahlen ROSOLL (5) sowie BARTH Jodjodkalium, Goldchlorid, Jod, Brom oder HCl in Dampfform.

Die Physiologie der Coniumalkaloide hat noch keine Bearbeitung erfahren. BARTH gab an, daß bei angekeimten Früchten mikrochemisch eine Abnahme des Alkaloidgehaltes zu konstatieren ist, was aber möglicherweise nur auf einer Auslaugung der Alkaloide beruhen kann. In biochemischer Hinsicht haben die Coniumbasen großes Interesse, da hier verschiedene Übergänge zwischen Piperidin- und Pyridinbasen vorliegen. Vielleicht werden die vollständig hydrierten Basen über den Weg von Piperidinderivaten gebildet.

Außerhalb der Umbelliferen ist Coniin mit Bestimmtheit von DE SANCTIS (6) für Sambucus nigra angegeben worden. Nach POWER und ROGERSON (7) enthält der Hopfen eine sehr geringe Menge eines nach Coniin riechenden Alkaloids. BOSSCHA (8) nimmt an, daß auch in der Asclepiadacee Sarcolobus Spanoghei Miq. Coniin vorhanden sei.

Von den Cornaceen soll Garrya Fremontii nach ROSS (9) ein Alkaloid Garryin enthalten, desgleichen Garrya racemosa Ram. (10). Auch in Alangium Lamarckii ist von SCHUCHARDT (11) ein Alkaloid gefunden worden. GRESHOFF (12) führt von zwei weiteren javanischen Alangiumarten, A. hexapetalum Lam. und sundanum Miq., Alkaloide an, ebenso von Marlea tomentosa Endl. und rotundifolia Hassk.

L. Die Reihen: Ericales, Primulales, Ebenales der Sympetalen.

Nur äußerst sporadisches Vorkommen von Alkaloiden. Eine für Plumbagaceen lautende dubiöse Angabe bezieht sich auf das Baycurin, angeblich aus der Wurzel einer Statice-Art stammend (13). Von der Rinde der Achras Sapota L. beschrieb BERNOU (14) ein Alkaloid Sapotin. Endlich fand HESSE (15) in der Rinde von Symplocos racemosa Roxb., „Lotu"-Rinde, drei

1) LADENBURG u. G. ADAM, Ber. chem. Ges., *24*, p. 1671 (1891). C. ENGLER u. KRONSTEIN, Ebenda, *27*, 1779 (1894). ENGLER u. BAUER, Ebenda, p. 1775. K. LÖFFLER, Ebenda, *42*, 116, 960 (1909). — 2) W. J. DILLING, Pharm. Journ. (4), *29*, 34 (1909). — 3) J. v. BRAUN, Ber. chem. Ges., *38*, 3108 (1905). — 4) H. BARTH, Bot. Zentr., *75*, 292 (1898). — 5) A. ROSOLL, Ebenda, *60*, 174 (1894). — 6) G. DE SANCTIS, Chem. Zentr. (1895), I, 435. — 7) F. B. POWER u. H. ROGERSON, Journ. Chem. Soc., *103*, 1267 (1913). — 8) J. BOSSCHA, Just (1878), I, 244. — 9) D. W. ROSS, Amer. Journ. Pharm., *49*, 585 (1877). — 10) ARMENDARIZ, Chem. Zentr. (1898), I, 948. — 11) B. SCHUCHARDT, Ebenda (1893), I, 399. — 12) GRESHOFF, Ber. chem. Ges., *23*, 3537 (1890); Ber. Pharm. Ges., *9*, 214 (1899). — 13) DALPE, Pharm. Journ. (1884), p. 86. — 14) BERNOU, Journ. Pharm. et Chim. (5), *8*, 306 (1883). — 15) O. HESSE, Ber. chem. Ges., *11*, 1542 (1878).

Basen: Loturin 0,24%, Colloturin 0,02% und Loturidin 0,06%. — Von der Reihe Contortae sind es besonders die Gruppen der Loganiaceen, Apocynaceae und Asclepiadaceae, die in hervorragendem Maße Alkaloide bilden. Von den Oleaceen wurde die Rinde von Fraxinus americana als alkaloidführend angegeben (1). BOORSMA (2) fand ferner etwas Alkaloid in der Rinde von Olea glandulifera Wall., in den Blättern und in der Rinde von Ligustrum robustum Bl., aber nicht wie andere Forscher angegeben hatten, bei Nyctanthes arbortristis L. Etwas Alkaloid konnte endlich in den Blättern von Jasminum glabriusculum Bl. und J. scandens Vahl nachgewiesen werden.

Von den Loganiaceenalkaloiden sind die besser bekannten Vertreter zu den Chinolinderivaten zu zählen, weswegen sämtliche Basen dieser Gruppe erst im nächsten Paragraphen ihre Würdigung finden sollen.

M. Alkaloide der Apocynaceen.

Außerordentlich zahlreiche Vertreter dieser Familie zeichnen sich durch ihren Gehalt an Alkaloiden aus; es ist für diese Stoffwechselprodukte weder in chemischer noch in physiologischer Hinsicht viel bekannt. Wahrscheinlich kommen diese Stoffe wie bei den Asclepiadaceen im Milchsaft vor. Doch liegen genauere Untersuchungen, die in den Tropen leicht anzustellen wäre, bisher in Hinblick auf Apocynaceen nicht vor. Es kann sich hier nur um eine Aufzählung der bislang angegebenen Basen mit Literaturangaben handeln, wenn ein Überblick über die bisherigen Kenntnisse von den Apocynaceenalkaloiden gegeben werden soll.

Aus dem Holze von Carissa-Arten (Acocanthera, Arduina) isolierte ARNAUD (3) das toxische Ouabain, welches später auch im Samen der Strophantus glabra konstatiert wurde. Holarrhena africana und antidysenterica liefern das sauerstofffreie Alkaloid Conessin oder Wrightin (4) $C_{24}H_{40}N_2$, eine feste Substanz im Gegensatze zu den sonst flüssigen O-freien Pflanzenbasen. ULRICI hält das bisher als Conessin bekannte Alkaloid der Rinde von Holarrhena africana für ein Basengemisch, und gibt dem reinen Conessin die Formel $C_{23}H_{38}N_3$. Nach GIEMSA und HALBERKANN scheint ULRICIS Homoconessin mit Conessin identisch. PYMAN gibt dem Conessin aus Holarrhena congolensis dieselbe Formel. Außerdem enthält letztere Rinde Holarrhenin $C_{24}H_{38}N_2O$. Von den Arten der Gattung Alstonia enthält A. scholaris (L.) R. Br. in der Rinde, der Dita-Rinde des Handels, nach den Arbeiten von SCHARLÉE, HESSE und HARNACK (5) drei Alkaloide: Ditamin $C_{16}H_{19}NO_2$; Echitamin $C_{22}H_{28}N_2O_4$; Echitenin $C_{20}H_{27}NO_4$; in der Rinde von A. spectabilis fand HESSE (6) außer Ditamin und Echitenin das eigentümliche Alkaloid Alstonamin. Die A. constricta F. v. M. führt

---

1) POWER, Amer. Journ. Pharm., *54*, 99 (1882). EDWARDS, Ebenda, p. 282. — 2) BOORSMA, Med. s'Lands Plantentuin (1900). — 3) ARNAUD, Compt. rend., *106*, 1011 (1888); *107*, 1162 (1888). — 4) STENHOUSE, Jahresber. Chem. (1864), p. 456. H. WARNECKE, Ber. chem. Ges., *19*, 60 (1886); Arch. Pharm., *226*, 248, 281 (1888). K. POLSTORFF, Ber. chem. Ges., *19*, 78, 1682 (1886). R. BLONDEL, Journ. Pharm. et Chim. (5), *16*, 391 (1887). ULRICI, Arch. Pharm., *256*, 57 (1918). GIEMSA u. HALBERKANN, Ebenda, p. 201. PYMAN, Journ. Chem. Soc. Lond., *115*, 163 (1919). — 5) J. JOBST u. O. HESSE, Lieb. Ann., *178*, 49 (1875). E. HARNACK, Arch. exp. Pathol., *7*, 126; Ber. chem. Ges., *11*, 2004 (1878); *13*, 1648 (1880). HUSEMANN, Arch. Pharm., *212*, 438 (1878). HESSE, Lieb. Ann., *203*, 144 (1880); Ber. chem. Ges., *13*, 1841 (1880). — 6) HESSE, Lieb. Ann., *203*, 170 (1880); Ber. chem. Ges., *11*, 1547 (1878).

in ihrer Rinde nach HESSES (1) Untersuchungen Alstonin $C_{21}H_{20}N_2O_4$, Porphyrin $C_{21}H_{25}N_3O_2$ und Alstonidin. Auch in den javanischen A. Stoedtii und (Blaberopus) sericea fand EIJKMAN Alkaloide. In der Rinde der argentinischen Aspidosperma Quebracho blanco Schl. kommt nach HESSE (2) eine ganze Reihe von Basen vor, im ganzen 1,4% Gesamtalkaloide: das von FRAUDE (3) entdeckte Aspidospermin $C_{22}H_{30}N_2O_2$, das Aspidospermatin $C_{22}H_{28}N_2O_2$; Aspidosamin $C_{22}H_{28}N_2O_2$; Quebrachin $C_{21}H_{26}N_2O_3$; Hypoquebrachin und Quebrachamin. Aspidospermin gibt strychninähnliche Reaktionen; FRAUDE entdeckte hieran die Alkaloidreaktion mit Überchlorsäure. Nach EWINS (4) enthält das Aspidospermin wahrscheinlich einen reduzierten Chinolinkern. Mit Quebrachin ist identisch das Rubiaceenalkaloid Yohimbin (p. 313) (5). Die angeblich von einer Aspidosperma-Art herrührende weiße Paytarinde enthält nach HESSE (6) die Alkaloide Paytin $C_{21}H_{24}N_2O$ und Paytamin. Die „Pereirorinde" von Geissospermum laeve Baill. lieferte HESSE (7) das Geissospermin $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$ und Pereirin $C_{19}H_{24}NO_2$, wozu FREUND und FAUVET (8) noch das Vellosin $C_{23}H_{28}N_2O_4$ fügten. Nach PECKOLT (9) sind auch die Früchte und Blätter dieser brasilianischen Pflanze alkaloidhaltig. Aus der Rinde waren zu erhalten 2,72% Pereirin, 0,125% Geissospermin und Vellosin. Die nahe verwandte afrikanische Tabernanthe Iboga Baill. enthält in der Stammrinde und in den Blättern Alkaloide [HALLER und HECKEL, DYBOWSKI und LANDRIN, LAMBERT und HECKEL 10)]; dem kristallisierbaren Ibogin wird von HALLER und HECKEL die Formel $C_{26}H_{32}N_2O_2$, von DYBOWSKI die Formel $C_{52}H_{66}N_6O_2$ zugeschrieben; die Wurzelrinde soll am reichsten an Alkaloiden sein. Alkaloidhaltig sind nach EIJKMAN ferner: Tabernaemontana sphaerocarpa und Wallichiana Steud., Voacanga (Orchipeda) foetida (Bl.), Arten der Gattung Rauwolfia (Cyrtosiphonia spectabilis und madurensis, eine Ophioxylon-Art) liefern „Pseudobrucin"; Ochrosia-Arten (O. Ackeringiae und Lactaria acuminata). Das Alkaloid von Kopsia flavida Bl. wurde von GRESHOFF und VAN DEN DRIESSEN MAREEUW (11) bekannt gemacht. ARNAUD (12) fand ein Alkaloid Tanghinin in Tanghinia venenifera Dup. Thou. von Madagaskar. Es ist endlich auch Nerium Oleander alkaloidhaltig; BETTELI (13) unterschied ein Oleandrin und Pseudocurarin. Bei Vinca rosea L. und pusilla wiesen GRESHOFF und BOORSMA (14) ein Alkaloid nach. Auch die Rinde von Kickxia arborea Bl. enthält eine geringe Menge von Alkaloiden nach BOORSMA.

N. Asclepiadaceae.

Von Asclepiadaceen sind nur wenige alkaloidführende Pflanzen bekannt. Die südamerikanische Morrenia brachystephana Griseb. enthält

1) HESSE, Lieb. Ann., *205*, 360 (1880); Ber. chem. Ges., *11*, 2234 (1878). OBERLIN u. SCHLAGDENHAUFFEN, Journ. Pharm. et Chim. (4), *29*, 577 (1879). — 2) O. HESSE, Lieb. Ann., *211*, 249 (1882); Ber. chem. Ges., *13*, 2308 (1880). — 3) G. FRAUDE, Ebenda, *11*, 2189 (1878); *12*, 1560 (1879). — 4) A. J. EWINS, Journ. Chem. Soc., *105*, 2738 (1914). COW, Journ. Pharm. and Exp. Ther., *5*, 341 (1914). — 5) E. FOURNEAU u. PAGE, Bull. Sci. Pharm., *21*, 7 (1914). — 6) G. HESSE, Ber. chem. Ges., *10*, 2161 (1877); Lieb. Ann., *154*, 287 (1870); *166*, 272 (1873); *211*, 280 (1882). — 7) HESSE, Ber. chem. Ges., *10*, 2162 (1877); Lieb. Ann., *202*, 141 (1880). ARATA, Just (1892), II, 400. — 8) M. FREUND u. CH. FAUVET, Ber. chem. Ges., *26*, 1084 (1893); Lieb. Ann., *282*, 247 (1894). HESSE, Ebenda, *284*, 195 (1895). — 9) TH. PECKOLT, Ztsch. österr. Apoth.Ver. (1896), p. 889. — 10) A. HALLER u. E. HECKEL, Compt. rend., *133*, 850 (1901). LAMBERT u. HECKEL, Ebenda, p. 1236. J. DYBOWSKI u. E. LANDRIN, Ebenda, p. 748. — 11) GRESHOFF, Verslag s'Lands Plantentuin (1890), p. 60. W. VAN DEN DRIESSEN-MAREEUW, Chem. Zentr. (1896), II, 451. — 12) ARNAUD, Compt. rend., *108*, 1255. — 13) C. BETTELI, Ber. chem. Ges., *8*, 1197 (1875). — 14) BOORSMA, Med. s'Lands Plantentuin (1900).

nach ARATA und GELZER (1) im Rhizom ein Alkaloid, Morrenin, und HOOPER (2) gab von der Wurzel der Tylophora asthmatica das Tylophorin an. Nach GRESHOFF (3) ist auch T. lutescens, sowie Marsdenia tinctoria R. Br. alkaloidhaltig. BOORSMA vermutete, wie bereits erwähnt, Coniin bei Sarcolobus Spanoghei Miq.

O. Tubiflorae: Boragaceen und Verbenaceen.

Die Samen mehrerer europäischer Boragaceen sind als alkaloidhaltig erwiesen. Zuerst fand BATTANDIER (4) bei Heliotropium europaeum (und peruvianum), daß die Samen Alkaloide enthalten; SCHLAGDENHAUFFEN und REEB (5), später GREIMER (6) konstatierten dasselbe Alkaloid aus Cynoglossum officinale und Echium vulgare, welches als Cynoglossin benannt wurde, während eine chemisch sehr ähnliche, doch andere physiologische Wirkungen erzeugende Base aus Symphytum officinale Symphytocynoglossin ist. In allen diesen Boragaceen soll noch ein glykosidisches Alkaloid vorkommen, das Consolidin, welches mit Säuren gekocht Zucker und das toxische Consolicin liefert.

In den Blättern von Lantana brasiliensis soll nach NEGRETE und BUIZA (7) ein Alkaloid Lantanin vorkommen. Bezüglich des Alkaloidgehaltes der Samen von Vitex Agnus castus L. (8) bestehen noch Zweifel.

Von Labiaten ist bisher kein Alkaloid bekannt.

P. Alkaloide der Solanaceen.

Wegen ihrer Mannigfaltigkeit und der wichtigen praktischen Anwendungen, sowie wegen ihres reichlichen Vorkommens haben die Alkaloide der Solanaceen eine besonders eifrige Bearbeitung gefunden, so daß sie in mancher Hinsicht zu den bestgekannten Pflanzenbasen gehören. Alle diese Alkaloide lassen ihre Konstitution als Verknüpfung des Pyridinringes mit dem fünfgliederigen Pyrrolidinring auffassen, worin sich interessante Übergänge ergaben. Wenn man nach CAIN die Vereinigung des Pyridinringes mit dem Pyrrolring als Pyrindol bezeichnet, so handelt es sich hier um verschieden hydrierte Pyrindolderivate.

I. Die Nicotiana-Alkaloide.

Für die Gattung Nicotiana ist das Vorkommen des sauerstofffreien flüchtigen Alkaloides Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$ charakteristisch, welchem sich einige erst in neuer Zeit aufgefundene, sehr ähnliche Begleitbasen anschließen. Nicotin ist in den meisten Arten der Gattung, besonders in N. Tabacum L., macrophylla Spr., rustica L., glutinosa L. nachgewiesen (9). Außerhalb der Gattung Nicotiana kommt das Alkaloid trotz mancher anders lautender Angaben nicht vor (10). Die Feststellung des Nicotins als flüch-

---

1) ARATA u. GELZER, Ber. chem. Ges., *24*, 1849 (1891). — 2) D. HOOPER, Pharm. Journ. (3), Nr. 1073, p. 617. — 3) GRESHOFF, Ber. chem. Ges., *23*, 3537 (1890); Ber. pharm. Ges., *9*, 214 (1899). — 4) BATTANDIER, Just (1876), II, 859. — 5) SCHLAGDENHAUFFEN u. REEB, Pharm. Post (1892), p. 1. — 6) K. GREIMER, Arch. exp. Pathol., *41*, 287 (1898); Arch. Pharm., *238*, 505 (1900). VOURNAZOS, Just (1901), II, 111. — 7) BUIZA, Arch. Pharm. (1886), p. 984. — 8) Vgl. A. SCHNEEGANS, Journ. Pharm. f. Elsaß-Lothringen (1897), Nr. 2. — 9) Für N. suaveolens: PETRIE, Proc. Linn. N.S.-Wales, *1*, 148 (1916). — 10) Bezüglich Cannabis widerlegt durch SIEBOLD u. BRADBURY, Pharm. Journ., *12*, 326 (1881). JOHANSON, Just (1878), I, 247 hatte sogar in Caltha palustris Nicotin vermutet.

tige Substanz bot manche Schwierigkeiten. VAUQUELIN (**1**) entdeckte die Flüchtigkeit des wirksamen Prinzips der Tabakblätter; rein dargestellt und benannt wurde die Base 1828 durch POSSELT und REIMANN (**2**). BARRAL (**3**) stellte die richtige Formel für das Alkaloid auf. Nicotin läßt sich unschwer aus der Pflanze gewinnen, wenn man das zerquetschte Material mit angesäuertem Wasser auszieht, das Extrakt einengt, Kalk zusetzt und das Nicotin abdestilliert. Um die Bestimmungsmethode hat sich SCHLOESING (**4**) große Verdienste erworben, und es sind in neuerer Zeit wegen der praktischen Wichtigkeit einer guten Nicotinbestimmungsmethode zahlreiche Vorschläge gemacht worden (**5**).

Nicotin ist eine farblose Flüssigkeit vom Charakter einer ziemlich starken Base, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, bräunt sich an der Luft unter Annahme des bekannten tabakartigen Geruches. Das natürliche Nicotin ist linksdrehend (**6**). Die rechtsdrehende Modifikation der Substanz kann über das inaktive Nicotin, welches durch Erhitzen des natürlichen Nicotins entsteht [PICTET und ROTSCHY (**7**)], erhalten werden. Die Salze des nativen l-Nicotins sind in ihrer Lösung rechtsdrehend. Das freie Alkaloid konnte man nicht zur Krystallisation bringen (**8**). Bringt man ätherische Nicotinlösung mit ätherischer Jodlösung zusammen, so scheidet sich ein braunrotes, später krystallinisch werdendes Harz aus, und aus der darüberstehenden Lösung schießen mit der Zeit lange rubinrote Nadeln: „ROUSSINsche Krystalle“, an (**9**). Durch Oxydation liefert Nicotin die Nicotinsäure, welche LAIBLIN (**10**) als Pyridincarbonsäure erkannte. Da Nicotinsäure die β-Carbonsäure von Pyridin ist: $N \begin{matrix} \diagup CH \cdot C(COOH) \diagdown \\ \diagdown CH \!=\!=\!=\! CH \diagup \end{matrix} CH$,

---

1) VAUQUELIN, Ann. de Chim., *71*, 139 (1809). — **2**) POSSELT u. REIMANN, Geigers Mag. Pharm., *24*, 138 (1828). HERMBSTÄDT, Schweigg. Journ., *31*, 442 (1821). DAVY, Journ. prakt. Chem., *7*, 91 (1836). O. HENRY u. BOUTRON-CHARLAND, Ebenda, *10*, 208 (1837). GAIL, Lieb. Ann., *18*, 66 (1836). BARRAL, Compt. rend., *14*, 224 (1842). ORTIGOSA, Lieb. Ann., *41*, 114 (1842). BARRAL, Ann. Chim. et Phys. (3), *7*, 151 (1843). — **3**) BARRAL, Ebenda, *20*, 345 (1847). MELSENS, Lieb. Ann., *49*, 353 (1844), hatte die halb so große Formel angenommen. — **4**) TH. SCHLOESING, Ann. Chim. et Phys. (3), *19*, 230 (1847). — **5**) KISSLING, Ztsch. analyt. Chem., *21*, 64; *22*, 199 (1882); *34*, 731 (1896). POPOVICI, Ztsch. physiol. Chem., *13*, 445 (1889). PEZZOLATA, Ber. chem. Ges., *24*, 222 (Ref.) (1891). HEUT, Arch. Pharm., *231*, 658 (1893). C. KELLER, Ber. pharm. Ges., *8*, 145 (1898). HEFFELMANN, Pharm. Zentr.-Halle, *39*, 523 (1898). J. TOTH, Chem. Zentr. (1901), I, 973; Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mittel, *7*, 151 (1904). J. SCHRÖDER, R. KISSLING, H. ULEX, J. TOTH, Chem.-Ztg., *35*, 30, 98, 121, 146 (1911). J. v. DEGRAZIA, Mitteil. österr. Tabakreg. (1910), 87, 149. R. M. CHAPIN, U. S. Dep. Agr. Anim. Ind. Bull. 133 (1911). R. KISSLING, Schweiz. Woch. Chem. Pharm., *49*, 537 (1911). E. F. HARRISON u. P. A. SELF, Pharm. Journ. (4), *34*, 718 (1912). G. BERTRAND u. M. JAVILLIER, Bull. Sci. Pharm., *16*, 7 (1909). J. LEISTER, Chem.-Ztg., *35*, 39 (1911). JAVILLIER u. BERTRAND, Ebenda, *35*, 657 (1912). R. SPALLINO, Gazz. chim. ital., *43*, II, 482, 493 (1913). CHUARD u. MELLET, Compt. rend., *159*, 208 (1914). CONTA, Chem.-Ztg., *36*, 1363 (1914). SCHICK u. HATOS, Ztsch. Unt. Nahr., *28*, 269 (1914). RASMUSSEN, Ztsch. analyt. Chem., *55*, 81 (1916). PARIS, Staz. Sper. Agr. Ital., *49*, 405 (1916). KISSLING, Chem.-Ztg., *40*, 594 (1916). BRZEZINA, Fachl. Mitteil. österr. Tabakreg., 1916, H. 1; THOMSEN, Chem.-Ztg., *41*, 476 (1917). DANGELMAJER, Ebenda, *42*, 290 (1918). FÜHNER, Biochem. Ztsch., *92*, 355 (1918). — **6**) Vgl. FL. RATZ, Monatsh. Chem., *26*, 1241 (1905). JEPHCOTT, Journ. Chem. Soc., *115*, 104 (1919). — **7**) PICTET u. A. ROTSCHY, Ber. chem. Ges., *33*, 2353 (1900). — **8**) Vgl. H. R. KRUYT, Chem. Weekbl., *9*, 830 (1912). — **9**) Jodide des Nicotins: KIPPENBERGER, Ztsch. analyt. Chem., *42*, 232 (1903). Nicotinreaktionen: FRESENIUS, Qualit. Analyse, p. 562. MELZER, Ztsch. analyt. Chem., *37*, 345 (1898). SCHINDELMAIER, Pharm. Zentr. Halle, *40*, 703 (1899). C. REICHARD, Ebenda, *46*, 385 (1905). — **10**) R. LAIBLIN, Ber. chem. Ges., *10*, 2136 (1877); Lieb. Ann., *196*, 129 (1879). HUBER, Ebenda, *141*, 271 (1867).

so muß Nicotin eine β-ständige Seitenkette am Pyridinring besitzen. Die Natur dieser Seitenkette ergab sich aus den Tatsachen, daß beide N-Atome des Nicotins tertiären Charakter haben (**1**), daß es eine an N gebundene Methylgruppe enthält (**2**), und daß endlich im Nicotin der Pyrrolidinring anzunehmen ist (**3**). Das von PINNER aufgestellte Konstitutionsschema für

```
               CH      CH2—CH2
              /  \\     |     |
          HC      C — CH     CH2
Nicotin:  ||      |      \  /
          HC      CH      N(CH3)
              \  //
               N
```

wurde durch die Forschungen von PICTET (**4**), dem es später auch gelang, das Nicotin synthetisch darzustellen, sicher bewiesen. PINNER fand, daß bei Behandlung von Nicotin mit Benzoylchlorid und KOH eine Aufspaltung des Pyrrolidinringes erfolgt, unter Bildung der als Metanicotin bezeichneten Base (**5**):

```
     CH      CH — CH2
    /  \\     ||     |
HC      C — CH      CH2
||      |           |    H
HC      CH          N <
    \  //                CH3
     N
```

PICTET und ROTSCHY (**6**) haben ferner die in geringer Menge in den Nicotianablättern außer Nicotin vorkommenden Begleitalkaloide festgestellt. Dieselben sind: das flüssige N i c o t e i n $C_{10}H_{12}N_2$, welches die Konstitution:

```
                CH2  CH
     /\    C  __|______||
    |  |______|CH     |CH
    |  |        \    /
     \/          N·CH3
     N
```

besitzt, und sich mit AgO in Dihydronicotyrin, eines seiner Isomeren, umlagert, ferner das flüssige, dem Nicotin isomere N i c o t i m i n, welchem PICTET die Konstitution

```
                    CH2
  /\         CH2  /    \  CH2
 |  |            |      |
N\  /C · HC      \      / CH2
  \/               \  /
                    NH
```

zuteilt; $C_{10}H_{14}N_2$; endlich das feste krystallinische N i c o t e l l i n $C_{10}H_8N_2$ von noch nicht sichergestellter Konstitution. Zu erwähnen ist noch, daß

---

1) PICTET u. GENEQUAND, Ber. chem. Ges., *30*, 2117 (1897). — **2**) BLAU, Ebenda, *24*, 326; *26*, 628, 1029; *27*, 2535 (1894). HERZIG u. MEYER, Ebenda, *27*, 319. — **3**) A. PINNER, Ebenda, *25*, 2807; *26*, 292, 765 (1893); *27*, 1056, 2861; *28*, 456 (1895); Arch. Pharm., *233*, 572 (1895). — **4**) PICTET u. GENEQUAND, Ber. chem. Ges., *30*, 2177; Naturwiss. Rdsch. (1903), p. 567. A. PICTET u. A. ROTSCHY, Ber. chem. Ges., *37*, 1225 (1904); Compt. rend., *137*, 860 (1904). Bildung von Nicotin aus Methylpyridylbutylamin: K. LÖFFLER u. S. KOBER, Ber. chem. Ges., *42*, 3431 (1909). — **5**) Vgl. auch E. MAASS u. K. ZABLINSKI, Ebenda, *47*, 1164 (1914). — **6**) A. PICTET u. ROTSCHY, Ebenda, *34*, 696 (1901); Arch. Pharm., *244*, 375 (1906). EU. NOGA, Fachl. Mitt. österr. Tabakreg., 1914, H. 1—2.

im Safte des Kentuckytabakes durch PICTET Pyrrolidin als freie Base präexistent nachgewiesen worden ist. 10 kg konzentrierter Tabaklauge lieferten 1000 g Nicotin, 20 g Nicotein, 5 g Nicotimin und 1 g Nicotellin. Daraus läßt sich noch kein Rückschluß auf das Mengenverhältnis der Alkaloide in den Tabakblättern ziehen. Der Gesamtalkaloidgehalt der Nicotianablätter beträgt meist 0,5—1% der Trockensubstanz, kann aber auf mehrere Prozente ansteigen. Pfeifentabake enthalten nach SINNHOLD (1) 0,518 bis 0,854%, Cigarettentabake 0,801—2,887%, Cigarren 0,972—2,957% Alkaloid.

Nach den Angaben von CICERONE und MAROCCHI (2) über die Alkaloidverteilung in den Blättern des Kentuckytabakes ist die Basalzone der Blätter am alkaloidärmsten, Spitze und Mittelteil enthalten fast gleichviel. Der Rand war immer reicher als die Zentralzone. In der Rippe nimmt der Alkaloidgehalt von der Spitze zur Basis ab, und die Rippe enthält 2/3 weniger als die Spreite. Bezüglich der Schwankungen im Alkaloidgehalt der Tabakpflanze während des Verlaufes der Entwicklung wäre auf die Angaben von CHUARD und MELLET (3) hinzuweisen. Die Samen von Nicotiana enthalten nach ALBO (4) kein Nicotin, sondern einen anderen alkaloidartigen alkohollöslichen Stoff. Nach ABO (5) würde ein Glucoalkaloid nach Art des Solanins im Samen anzunehmen sein; STARKE (6) fand aber keinen solaninartigen Stoff in Tabaksamen. Jedenfalls geben auch diese Autoren, wie DE TONI (7), an, daß die Nicotianasamen nicotinfrei sind, und Nicotin erst mit der Keimung in allen grünen Teilen auftritt. Nach DE TONI findet sich Nicotin bei älteren Pflanzen auch in der Wurzel, besonders in den subepidermalen Rindenzonen. Im Stamme führen die Epidermiszellen, die Basalzellen der Drüsenhaare Nicotin, auch die Blütenteile sind nicotinhaltig. Das empfindlichste mikrochemische Reagens ist nach TUNMANN (8) kaltgesättigte Pikrinsäure + 10% Zusatz von konzentrierter HCl; Nicotin gibt damit einen gelben, schnell krystallinisch werdenden Niederschlag. Mit p-Dimethylaminobenzaldehyd + rauchender HCl entsteht violettrote Färbung; so kann man Nicotin im Zigarrenrauch nachweisen.

Das „Nicotianin“, welches in der früheren Literatur eine gewisse Rolle spielte, ist nur ein Gemenge verschiedener Stoffe sehr komplizierter Natur, und kein selbständiges Alkaloid (9).

II. Basen der Atropingruppe.

In allen anderen Solanaceen finden sich, gewöhnlich nebeneinander vorkommend oder sich in verschiedenen Teilen der Pflanze vertretend, eine Reihe von Alkaloiden, als deren Typus das Atropin gelten kann. Es sind dies das Atropin $C_{17}H_{23}NO_3$ mit den Isomeren Hyoscyamin, Pseudohyoscamin und Hyoscin; das Atropamin $C_{17}H_{21}NO_2$ mit seinem Isomeren dem Belladonnin; das Scopolamin $C_{17}H_{21}NO_4$. In neuerer Zeit ist noch das Meteloidin $C_{13}H_{21}NO_4$ hinzugekommen. Die verbreitetsten Basen hiervon sind das Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin. Die Kenntnis dieser Alkaloide ist aber noch lange nicht abgeschlossen und die Forschungen

---

1) H. SINNHOLD, Arch. Pharm., *236*, 522 (1898). — 2) D. CICERONE u. G. MAROCCHI, Boll. techn. Colt. Tab., *12*, 119 (1914). — 3) E. CHUARD u. R. MELLET, Compt. rend., *155*, 293 (1912). E. PANNAIN, Staz. Sper. Agr. Ital., *48*, 18 (1915). — 4) G. ALBO, Bull. Soc. Bot. Ital., 17. April 1907. — 5) G. ABO, Bot. Literaturblatt (1903), p. 186, 313. — 6) J. STARKE, Chem. Zentr. (1901), II, 812; Rec. Inst. Bot. Brux., *5*, 295 (1902). — 7) DE TONI, Just (1893), I, 323. — 8) O. TUNMANN, Apoth.-Ztg., *33*, 485 (1918). — 9) VAUQUELIN, Ann. de Chim., *72*, 53 (1809).

der neueren Zeit über den Zusammenhang der Basen der Atropingruppe, um dessen Eruierung sich LADENBURG, WILLSTÄTTER, E. SCHMIDT, GADAMER und HESSE die größten Verdienste erworben haben, berechtigen zu der Ansicht, daß vielleicht noch andere nahe verwandte Alkaloide anzunehmen sind, und lassen vermuten, daß in der Pflanze Übergänge eines Alkaloides in andere Basen vorkommen, so daß die bisherigen Analysen noch nicht das richtige Bild von den nativen Alkaloiden geliefert haben. WLLSTÄTTER (1) hat bei Hyoscyamus muticus den interessanten Befund gemacht, daß darin außer Hyoscyamin Tetramethyl-(1,4)-Diaminobutan vorkommt: $N(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$; es läßt sich nicht sagen, in welcher Beziehung dieser Stoff zu den Tropinbasen stehen kann.

In historischer Hinsicht sind als die ältesten Untersuchungen über Atropinbasen namhaft zu machen: die Analyse der Belladonna durch VAUQUELIN [1809] (2), die Arbeiten von BRANDES (3) und von RUNGE (4) über Atropa, Datura und Hyoscyamus, von denen RUNGES Hinweis auf die Bedeutung der Pupillenkontraktion als Alkaloidreagens von historischem Interesse ist; doch erst GEIGER, HESSE (5) und MEIN (6) gewannen reine Atropinpräparate aus Atropa und Datura. Das Daturin der erstgenannten Forscher wurde später durch Planta (7) als Atropin erkannt. LIEBIG (8) fand die richtige Formel des Atropins auf.

Die Atropinbasen sind sämtlich Ester einer N-haltigen Base mit einer N-freien aromatischen Säure, was 1863 von KRAUT und LOSSEN (9) zuerst für das Atropin gezeigt wurde. Atropin gibt bei der Hydrolyse die Base Tropin $C_8H_{15}NO$ und Tropasäure $C_9H_{10}O_3$ nach der Gleichung: $C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_8H_{15}NO$. LADENBURG (10) hat zuerst den umgekehrten Vorgang der Synthese des Atropins aus seinen Spaltungsstoffen 1879 ausgeführt. Nach LADENBURGS Vorgang bezeichnet man die Ester des Tropins als Tropeine. Die übrigen Atropinbasen werden in ganz ähnlicher Weise hydrolysiert. Hyoscyamin zerfällt wie Atropin in Tropin und Tropasäure (11); Atropamin und Belladonnin liefern neben Tropin die Atropasäure $C_9H_8O_2$, die man auch aus Tropasäure bei Behandlung mit Barytlauge erhält. Scopolamin liefert wohl Tropasäure, aber nicht Tropin, sondern die Base Scopolin $C_8H_{13}NO_2$ nach der Gleichung $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_8H_{13}NO_2$. Für die anderen Basen ist der Verseifungsvorgang noch unbekannt. Das von HESSE (12) aus der Wurzel von Scopolia atropoides angegebene Atroscin liefert nach GADAMER (13) ebenfalls Scopolin und Tropasäure.

Die Konstitution der Tropasäure wurde durch KRAUT (14) schon vor längerer Zeit aufgeklärt. Bei der Oxydation der wasserärmeren Atropasäure entsteht Benzoesäure, während bei der Behandlung mit Natriumamalgam die der Phenylpropionsäure isomere Hydratropasäure $C_9H_{10}O_2$ gebildet

---

1) R. WILLSTÄTTER u. W. HEUBNER, Ber. chem. Ges., *40*, 3869 (1907). — 2) VAUQUELIN, Ann. de Chim., *72*, 53 (1809). — 3) R. BRANDES, Schweigg. Journ., *26*, 98 (1819); *28*, 9, 91 (1820); *67*, 201 (1833). — 4) F. RUNGE, Ann. Chim. et Phys. (2), *27*, (1824); Schweigg. Journ., *43*, 483 (1825). Neueste phytochemische Entdeckungen, Berlin (1820), p. 77, 101. — 5) GEIGER u. HESSE, Lieb. Ann., *5*, 43 (1833); *6*, 44 (1833); *7*, 269 (1833). — 6) MEIN, Ebenda, *6*, 67 (1833). — 7) PLANTA, Ebenda, *74*, 246, 252. — 8) LIEBIG, Ebenda, *6*, 66 (1833). — 9) KRAUT u. LOSSEN, Ebenda, *128*, 273 (1863); *133*, 87 (1865); *148*, 236 (1868). — 10) LADENBURG, Ber. chem. Ges., *12*, 941 (1879). — 11) LADENBURG, Lieb. Ann., *206*, 282 (1881); Ber. chem. Ges., *13*, 109, 254, 607 (1880); *21*, 3065 (1888). — 12) O. HESSE, Apoth.-Ztg. (1896), p. 312. — 13) GADAMER, Arch. Pharm., *239*, 294 (1901). — 14) KRAUT, l. c. PFEIFFER, Lieb. Ann., *228*, 273 (1863). LUDWIG, Arch. Pharm., *107*, 129; *127*, 102. Synthese der Tropasäure: LADENBURG u. RÜGHEIMER, Ber. chem. Ges., *13*, 2041 (1880). E. MÜLLER, Ebenda, *51*, 252 (1918).

wird. Tropasäure selbst ist $\frac{C_6H_5}{CH_2OH}>C<\frac{H}{COOH}$, somit als eine ein assymmetrisches C-Atom enthaltende Substanz optisch-aktiv. Die beiden optisch-aktiven Modifikationen der Tropasäure, welche LADENBURG und HUNDT (1) zuerst schieden, kommen in den natürlichen Alkaloiden ebenso vor, wie die racemische Säure. Nach GADAMER ist das Hyoscyamin vom Atropin dadurch verschieden, daß Hyoscyamin der l-Tropasäure-i-Tropinester, das Atropin aber der (d, l)-Tropasäure-i-Tropinester ist, und in einem ganz analogen Verhältnisse stehen die Scopolinester. Das Scopolamin und Atroscin gehören zueinander, von denen ersteres der Ester der l-Tropasäure, letzteres der Ester der (d, l)-Tropasäure ist. Daraus folgt, daß die durch verschiedene Mittel, wie alkoholisches KOH, Schmelzen, sehr leicht zu bewirkende Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin nur als eine Racemisierung der Tropasäure-Komponente aufzufassen ist. Wir müssen daher daran denken, daß auch bei der Präparation von Pflanzenmaterial vorhandenes Hyoscyamin sehr leicht in Atropin übergehen kann; für viele Fälle ist es tatsächlich zweifelhaft, ob das angegebene Atropin wirklich in der Pflanze präformiert war. Der umgekehrte Vorgang, die Überführung des Atropins in Hyoscyamin, ist erst in neuerer Zeit auf Grund der Arbeiten GADAMERs geglückt (2). Man muß das Atropin verseifen, die entstehende (d, l)-Tropasäure in ihre optisch-aktiven Komponenten trennen, und die d- und l-Tropasäure mit Tropin kuppeln; so erhält man das aus dem Pflanzenorganismus noch nicht isolierte d-Hyoscyamin und das synthetische l-Hyoscyamin, das mit dem natürlichen Alkaloid übereinstimmt. Die Kuppelung der optisch-aktiven Tropasäuren mit Scopolin ist bisher noch nicht gelungen.

Das Atropamin, welches HESSE (3) zuerst aus der Atropawurzel gewann, sowie das isomere Belladonnin, entdeckt 1858 durch HÜBSCHMANN (4) in den Blättern der Tollkirsche, sind beide, wie erwähnt, isomere Ester des Tropins mit Atropasäure, welche bei der Verseifung nach der Gleichung: $C_{17}H_{21}NO_2 + H_2O = C_8H_{15}NO + C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown COOH \end{smallmatrix}$ (Atropasäure) zerfallen. Die Atropasäure $CH_2 : C<\frac{C_6H_5}{COOH}$ enthält kein assymmetrisches C-Atom, und es ist die Verschiedenheit der beiden Basen noch nicht erklärt. Übrigens ist das Belladonnin keineswegs als ein sichergestelltes Alkaloid anzusehen. Atropamin ist identisch mit dem optisch-inaktiven Apoatropin, welches man durch Wasserabspaltung aus natürlichem Atropin erhält (5).

Das Tropin, der basische Paarling des Hyoscyamins, Atropins und der letztgenannten Alkaloide, ist durch eine Reihe hervorragender chemischer Arbeiten von LADENBURG (6) und WILLSTÄTTER (7) vollständig aufgeklärt

---

1) LADENBURG u. HUNDT, Ber. chem. Ges., *22*, 2590 (1889). — 2) T. AMENOMIYA, Arch. Pharm., *240*, 498 (1902). SCHLOTTERBECK, Chem. Zentr. (1903), II, 1137. R. WOLFFENSTEIN u. L. MAMLOCK, Ber. chem. Ges., *41*, 723 (1908). Spez. Drehung von Hyoscyamin: FR. H. CARR u. W. C. REYNOLDS, Journ. chem. Soc., *97*, 1328 (1910). Daß der Tierorganismus auf beide optischen Antipoden spezifisch reagiert, zeigte A. R. CUSHNY, Journ. of Physiol., *30*, 176 (1903). CUSHNY u. A. R. PEEBLES, Ebenda, *32*, 501 (1905). Auch H. A. D. JOWETT u. FR. L. PYMAN, Journ. Chem. Soc., *95*, 1020 (1909). — 3) HESSE, Arch. Pharm., *241*, 87 (1891). — 4) HÜBSCHMANN, Jahresber. f. Chem. (1858), p. 376. KRAUT, Lieb. Ann., *148*, 236 (1868). — 5) PESCI, Gazz. chim. ital., *12*, 285 u. 329 (1882). HESSE, Lieb. Ann., *277*, 290. — 6) LADENBURG, Ebenda, *217*, 74, 144 (1883); Ber. chem. Ges., *12*, 944 (1879); *13*, 1081 (1880); *14*, 227, 342, 2126, 2403 (1881); *15*, 1028, 1140 (1882); *29*, 421 (1896). — 7) WILLSTÄTTER, Ebenda, *28*, 3271 (1895); *29*, 393, 936 (1896); *30*,

worden, und auch synthetisch dargestellt, so daß die Tropeinbasen zu den vollständig synthetisch aufzubauenden Pflanzenstoffen gezählt werden dürfen. Tropin ist ein sekundärer Alkohol; es liefert durch Wasserentziehung das sauerstofffreie Tropidin $C_8H_{15}NO = C_8H_{13}N + H_2O$, und geht bei Oxydation in das ketonartige Tropinon über: $C_8H_{14}N(OH) + O = C_8H_{13}NO + H_2O$, wie CIAMICIAN und SILBER zeigten (1). Mit Brom bei 165° liefert Tropin Dibrompyridin. Andererseits kann man durch die Bildung von N-Methylsuccinimid bei Einwirkung von konzentriertem Chromsäuregemisch den Pyrrolidinring in der Tropinsäure, dem Oxydationsprodukte des Tropins: $C_8H_{13}NO_4$ nachweisen (WILLSTÄTTER (2). N-Methylsuccinimid ist $CH_3 \cdot N \lt {CO \cdot CH_2 \atop CO \cdot CH_2}$. Tropinsäure ließ sich ferner bis zur n-Pimelinsäure $COOH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ aufspalten. Deswegen betrachtet man das Tropin als einen 7 C-Atome zählenden Doppelring aus Pyridin und Pyrrolidin:

```
CH2·CH——CH2          CH2·CH——CH2          CH2·CH——CH2
|    |    |           |    |    |           |    |    |
|  N(CH3) CHOH        |  N(CH3) CH          |  N(CH3) CO
|    |    |           |    |    ||          |    |    |
CH2·CH——CH2          CH2·CH——CH           CH2·CH——CH2
    Tropin               Tropidin              Tropinon
```

Für die natürlichen Alkaloide ergibt sich sonach als Struktur:

```
CH2·CH——CH2       C6H5         CH2·CH——CH2         C6H5
|    |    |        |           |    |    |          |
|  N(CH3) CH·O·CO·CH           |  N(CH3) CH·O·CO·C
|    |    |        |           |    |    |          ||
CH2·CH——CH2       CH2OH        CH2·CH——CH2         CH2
Atropin und Hyoscyamin         Atropamin (Apoatropin) und Belladonnin
```

WILLSTÄTTER ist die erste vollständige Synthese des Tropinringsystems vom Suberon

```
CH2·CO·CH2
        ·
       CH2
        ·
CH2·CH2·CH2
```

ausgehend, gelungen.

Die Konstitution des Scopolins wurde in letzter Zeit von K. HESS (3) durch den HOFMANNschen Abbau geklärt. Hydroscopolin wird durch JH und Jodphosphonium in Tropan übergeführt. Damit ist auch die Konstitution des Scopolamins bestimmt:

731, 2679; *31*, 1535, 2498; *33*, 1170 (1900); *34*, 129, 1457, 3163; Lieb. Ann., *317*, 204, 267, 307 (1901); *326* (1903). Dann R. WOLFFENSTEIN u. ROLLE, Ebenda, *41*, 733 (1908). M. BARROWCLIFF u. F. TUTIN, Journ. Chem. Soc., *95*, 1966 (1910). H. GAUDECHON, Bull. Soc. Chim. (4), *1*, 682 (1907). E. SCHMIDT, Pharm. Post, *40*, 771 (1907).

1) CIAMICIAN u. SIEBER, Ber. chem. Ges., *29*, 490 (1896). — **2**) WILLSTÄTTER, Ber. pharm. Ges., *13*, 50 (1903). Tropinonsynthese: ROBINSON, Journ. Chem. Soc., *111*, 762 (1917). — **3**) K. HESS, Ber. chem. Ges., *52*, 1947 (1919). Frühere Lit.: E. SCHMIDT u. LUBOLDT, Arch. Pharm., *236*, 11, 33. SCHMIDT, Ebenda, p. 47 (1898); Apoth.-Ztg., *20*, 669 (1905); Arch. Pharm., *243*, 559 (1905); *247*, 79 (1909). R. WILLSTÄTTER u. E. HUG, Ztsch. physiol. Chem., *79*, 146 (1912). E. RUPP u. E. SCHMIDT, Verh. Naturf. Ges. (1906), II, *1*, 203. HESS u. SUCHIER, Ber. chem. Ges., *48*, 2057 (1915); *49*, 2337. E. SCHMIDT, Ebenda, *49*, 164 (1916); Arch. Pharm., *253*, 497 (1916). HESS, Ber. chem. Ges., *51*, 1007 (1918). SCHMIDT, Ebenda, p. 1281; Arch. Pharm., *255*, 72 (1917).

```
       CH2                          CH2
      /   \                        /   \
  H2C      CH2                 H2C      CH2
   | CH3 |                      | CH3 |
  HC·N·C                       HC·N·C
   |  /|                        |  /|                   CH2OH
   | O |                        | O |                     ·
  HC/——CH(OH)                  HC/——CH · O · CO · CH · C6H5
    Scopolin                         Scopolamin
```

Eine ganze Reihe von Solanaceenbasen harrt aber noch der Aufklärung. So vor allem das von LADENBURG (1) aus Hyoscyamussamen dargestellte Hyoscin, welches von manchen Autoren mit Unrecht mit Scopolamin identifiziert wurde. l-Hyoscin sollte Scopolamin sein. LADENBURG und ROTH (2) hatten angegeben, daß Hyoscin bei der Hydrolyse in Tropasäure und Pseudotropin zerfällt. Das vom Tropacocain bekannte Pseudotropin ist aber seither als Spaltungsprodukt von Solanaceenbasen nicht mehr gefunden worden. Das von HESSE angegebene Atroscin wird von GADAMER (3) aufgefaßt als eine Verbindung von i-Scopolamin oder (d, l)-Tropasäure-i-Scopolinester, $C_{17}H_{21}NO_4$ mit zwei Molekülen Wasser, welche unter Abspaltung von einem Molekül Wasser leicht in das gewöhnliche i-Scopolamin übergeht, während HESSE die Identität von SCHMIDTS i-Scopolamin mit Atroscin behauptete (4). HESSES Atroscinspaltungsprodukt Oscin, welches neben Tropasäure entsteht, ist Scopolin. Ein Alkaloid Pseudohyoscyamin wurde von Duboisia myoporoides durch MERCK (5) und von der Mandragorawurzel durch HESSE (6) angegeben. Es soll dem Atropin isomer sein, und bei der Hydrolyse eine dem Tropin und Pseudotropin isomere Base neben Tropasäure liefern. Nach CARR und REYNOLDS (7) kommt in Scopolia, Datura und Duboisia ein bisher nicht unterschiedenes Alkaloid Norhyoscyamin vor, in welchem die Methylgruppe am Stickstoff fehlt. Diese Autoren meinen, daß das Pseudohyoscyamin wahrscheinlich unreine Präparate dieses Norhyoscyamins umfaßt. Es gelang das entsprechende Noratropin künstlich herzustellen. Aus der Datura meteloides schieden PYMAN und REYNOLDS (8) das Meteloidin als neues Alkaloid ab, wo bei einem Gesamtalkaloidgehalte von 0,07 % noch Hyoscin und Atropin gefunden wurden. Das Meteloidin ist $C_{13}H_{21}NO_4$, es zerfällt bei der Spaltung in Tiglinsäure und Teloidin $C_8H_{15}NO_3$, was durch die Konstitutionsformel $CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_8H_{14}NO_2$ wiedergegeben werden kann. Ein Alkaloid Mandragorin wurde wiederholt von der Mandragorawurzel angegeben (9), während andere Autoren wie THOMS und WENTZEL (10) bei Mandragora nur Hyoscyamin und Scopolamin fanden. Nach HESSE entspricht Mandragorin der Formel $C_{15}H_{19}NO_2$ und liefert bei der Spaltung Atropasäure und

1) LADENBURG, Ber. chem. Ges., *13*, 254, 1549 (1880); *14*, 1870 (1881). — 2) LADENBURG u. ROTH, Ebenda, *17*, 151 (1884). H. FINNEMORE u. D. BRAITHWAITE, Pharm. Journ. (4), *35*, 136 (1912). Über d-Hyoscin: KING, Journ. Chem. Soc. *115*, 476 u. 974 (1919). Reaktionen von Scopolamin u. Hyoscin: C. REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *48*, 659 (1907). — 3) J. GADAMER, Journ. prakt. Chem., *64*, 565 (1901); Arch. Pharm., *236*, 382 (1898). — 4) O. HESSE, Journ. prakt. Chem., *64*, 353 (1901); Süddtsch. Apoth.-Ztg., *38*, 191 (1898). — 5) E. MERCK, Arch. Pharm., *231*, 117 (1893). — 6) HESSE, Journ. prakt. Chem., *64*, 274 (1901). — 7) FR. C. CARR u. W. C. REYNOLDS, Journ. Chem. Soc., *101*, 946 (1912). — 8) FR. L. PYMAN u. W. C. REYNOLDS, Proc. Chem. Soc., *24*, 234 (1909). — 9) AHRENS, Ber. chem. Ges., *22*, 2159 (1889). HESSE, Anm. 6. — 10) M. WENTZEL, Apoth.-Ztg. (1900), p. 794. THOMS u. WENTZEL, Ber. chem. Ges., *31*, 2031 (1898); *34*, 1023 (1901).

eine nicht näher bekannte Base. AHRENS gab eine dem Atropin isomere Zusammensetzung $C_{17}H_{23}NO_3$ an. Noch weniger ist bekannt von den Alkaloiden der Brunfelsia Hoppeana Bth., von der zuletzt BRANDL (1) ein Manacin $C_{22}H_{33}N_2O_{10}$ und ein Manacein $C_{15}H_{25}N_2O_9$ angab; vielleicht sind dieselben von den Tropeinen und Scopoleinen weit verschieden. Weiter nicht untersuchte Alkaloide sind sodann das Grandiflorin aus Solanum grandiflorum nach FREIRE (2), das Jurubebin aus Solanum paniculatum nach GREENE (3), das Anthocercin aus Anthocercis viscosa nach F. V. MUELLER (4), das Alkaloid aus der Fabiana imbricata nach RUSBY (5), das Parquin aus Cestrum Parqui, nach MERCIER und CHEVALIER (6) vielleicht der Zusammensetzung $C_{21}H_{39}NO_8$, F 180—181°; die wässerigen Lösungen der Salze färben sich rasch gelb, und mit H_2SO_4 entsteht Violettfärbung. Eine Reihe von älteren Alkaloidbenennungen kam in Wegfall durch die Feststellung, daß diese angeblichen besonderen Alkaloide nur Gemenge darstellen. Dies gilt vom „Daturin" der älteren Autoren, welches SCHMIDT (7) als ein Gemenge von Atropin und Hyoscyamin erkannte; ferner vom „Duboisin" aus Duboisia myoporoides, dessen Identität mit Hyoscyamin LADENBURG (8) nachwies; sodann vom „Rotoin" aus Scopolia japonica, von dem SCHMIDT und HENSCHKE (9) zeigten, daß es aus Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin besteht.

Von den Bestimmungsmethoden für den Gesamtalkaloidgehalt bei Atropa, Hyoscyamus, Datura und anderen Solanaceen eignet sich besonders das modifizierte Verfahren von KELLER, wie es SCHMIDT (10) angegeben hat. Das feingepulverte, im Exsiccator zur Gewichtskonstanz getrocknete Material, 10 g, wird in einer dünnhalsigen Flasche mit Äther (90 g) und Chloroform (30 g) und 10 ccm NaOH 10% durch 2 Stunden geschüttelt und dann stehen gelassen. Man fügt 10 ccm Wasser hinzu, läßt 1 Stunde stehen, filtriert 50 ccm der Lösung ab, destilliert hiervon die Hälfte ab bis zur Entfernung des Ammoniaks. Der Rückstand wird mit etwa 100 ccm Äther in einem Scheidetrichter gewaschen, sodann 10—20 ccm 0,01 Normal-HCl oder H_2SO_4 zugefügt und durchgeschüttelt. Nach Trennung der Schichten wird die wässerige Lösung in eine 250 ccm-Flasche abgelassen, die durch wiederholtes Ausschütteln des Äther-Chloroformgemisches mit Wasser erhaltene wässerige Lösung hinzugefügt, und die 150—200 ccm betragende Flüssigkeitsmenge mit 0,01-Normalalkalilauge titriert. Als Indicator diente Jodeosin (5 Tropfen einer 0,2% alkoholischen Lösung) und eine 1 cm hohe Ätherschichte. Zweckmäßig wird Lauge bis zur blaßroten Färbung der Lösung kubikzentimeterweise zugefügt, sodann durch 1 ccm Säure die Flüssigkeit wieder sauer gemacht und nun tropfenweise mit KOH austitriert. KIRCHER (11) fand es vorteilhaft, das Rohmaterial mit Alkohol zu erschöpfen, das Extrakt mit HCl anzusäuern, einzuengen, und den Rückstand mit

---

1) F. BRANDL, Ztsch. Biol., *31*, 251 (1894). LENARDSON, Just (1884), I, 181. — 2) FREIRE, Compt. rend., *105*, 1074 (1887). — 3) GREENE, Amer. Journ. Pharm., *49*, 506 (1877). — 4) F. v. MUELLER, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver. (1879), p. 257. — 5) RUSBY, Just (1886), II, 347. — 6) J. MERCIER u. J. CHEVALIER, Bull. Sci. Pharm., *20*, 584 (1913). — 7) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., *222*, 329 (1884). — 8) LADENBURG, Ber. chem. Ges., *13*, 257 (1880). H. BECKURTS u. O. MÜLLER, Apoth.-Ztg., *27*, 683 (1912). — 9) SCHMIDT u. HENSCHKE, Arch. Pharm., *226*, 203 (1888). HENSCHKE, Just (1887), II, 494. „Rotoin" angegeben von LANGGAARD, Amer. Journ. Pharm. (1880); Arch. Pharm., *218*, 315 (1881). — 10) E. SCHMIDT, Apoth.-Ztg., *15*, 13 (1900); Chem. Zentr. (1900), I, 376. Besonders auch FELDHAUS, Dissert. Marburg (1903). Ältere Lit.: DUNSTAN u. RANSOM, Pharm. Journ. (1884), p. 623 u. 739. — 11) A. KIRCHER, Dissert. Marburg (1905). Über das Kaliumwismutjodid-Verfahren: H. THOMS, Ber. pharm. Ges., *15*, 85 (1905).

Petroläther auszuschütteln. Mit Natriumbicarbonat setzt man fast nur Scopolamin in Freiheit; mit Kaliumcarbonat Hyoscyamin und Atropin.

Auf Atropin oder Hyoscyamin berechnet, entspricht 1 ccm verbrauchte 0,01 Normal-HCl 0,00289 g Alkaloid. Eine gesonderte genaue Bestimmung der einzelnen Alkaloide ist derzeit noch nicht durchführbar, und eine Trennung von Atropin und l-Hyoscyamin bisher nicht gelungen. Der Nachweis des Hyoscyamins geschieht bei Abwesenheit von Scopolamin am besten mittels Polarisation .

Die Untersuchungen über Vorkommen und Verteilung der Solanaceenalkaloide in der Pflanze haben großenteils noch nicht auf die leichte Überführbarkeit des Hyoscyamins in Atropin Rücksicht genommen. Sie geben deshalb vielfach nicht das richtige Bild von der natürlichen Zusammensetzung des Alkaloidgemisches in den einzelnen Organen. Darauf ist bei der Bewertung vieler älterer Daten Rücksicht zu nehmen.

Lycium barbarum: Mydriatisch wirkendes Alkaloid in kleiner Menge nach SCHMIDT (**1**).

Atropa Belladonna: der Gehalt an Gesamtalkaloiden ist in der Wurzel am größten (**2**) und beträgt daselbst 0,4—1,0%, doch fand HENDERSON (**3**) oft unter 0,4%. Die Blätter enthalten ungefähr halbsoviel, nach GERRARD (**4**) bis 0,58% an Alkaloid, noch weniger enthalten die Früchte und am wenigsten die Stengel. In indischer Belladonna fand HOOPER (**5**) in der 1jährigen Wurzel 0,4% Alkaloid, in der 2jährigen 0,45%, in der 3jährigen 0,44%. Die Blätter ergaben Werte von 0,48—0,49%. WILLIAMS (**6**) gab für die Beeren 0,107—0,132% Alkaloid an. Die Blätter enthalten zur Blütezeit der Pflanze am meisten Alkaloid. UNGER (**7**) fand in Schattenblättern 0,0331%, in Sonnenblättern 0,0518% Alkaloid, oder im wasserfreien Blattpulver 0,35% bzw. 0,4%. Kultivierte Exemplare sollen alkaloidärmer gewesen sein als wilde Pflanzen (**8**). Doch findet CHEVALIER (**9**) bei stickstoffreicher Düngung eine Steigerung des Alkaloidgehaltes der Belladonnablätter von 0,33% auf 0,756%. Nach SCHÜTTE und SCHMIDT ist die Wurzel im Frühling am alkaloidreichsten (**10**). In der jungen Wurzel wurde nur l-Hyoscyamin, in der älteren außerdem etwas Atropin gefunden. Die Blätter ergaben im Frühling und Herbst viel Hyoscyamin und etwas Atropin. Unreife wilde Früchte führten Hyoscyamin und etwas Atropin. Nach KIRCHER enthalten die reifen Beeren wildwachsender und kultivierter Atropa Hyoscyamin. Nach älteren Angaben sollten die wildwachsenden Beeren nur Atropin führen. SCHMIDT (**11**) fand an Hyoscyamin in trockenen reifen Früchten 0,479%, in unreifen Früchten 0,884%, Kelche mit jungen Fruchtknoten 0,797%, reife Samen 0,831% und Corolle 0,39%. In den Blättern soll nach HÜBSCHMANN und KRAUT auch Belladonnin vorkommen, in der Wurzel fand HESSE das Apoatropin oder Atropamin. Wenn diese Alkaloide überhaupt präexistieren, so sind sie nur in relativ kleiner Menge

---

1) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., *230*, 207 (1892); Apoth.-Ztg. (1890), p. 511. — **2**) LEFORT, Journ. de Pharm. (1872), p. 268. BUDDE, Arch. Pharm., *220*, 441 (1882). — **3**) H. J. HENDERSON, Pharm. Journ. (4), *21*, 191 (1905). Zur Bestimmung: W. A. PEARSON u. J. G. ROBERTS, Amer. Journ. Pharm., *80*, 368 (1908). — **4**) GERRARD, Just (1881), I, 99; (1882), I, 83. LYONS (1886), I, 230. — **5**) D. HOOPER, Pharm. Journ. (4), *37*, 369 (1913). — **6**) J. H. WILLIAMS, Ebenda, *29*, 473 (1909). — **7**) W. UNGER, Apoth.-Ztg., *27*, 763 (1912). — **8**) Kultiv. Belladonnablätter: FR. H. CARR, Orig. Com. 8th Int. Congr. Appl. Chem., *17*, 1 (1912). FR. RANSOM u. J. J. HENDERSON, Ebenda, p. 53. Individuelle Schwankungen: A. F. SIEVERS, Journ. Agr. Research, *1*, 129 (1913). — **9**) J. CHEVALIER, Compt. rend., *150*, 344 (1910). — **10**) SCHÜTTE, Arch. Pharm., *229*, 492 (1891). E. SCHMIDT, Ebenda, *230*, 207 (1892). — **11**) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., *243*, 303 (1905).

zugegen. Die gelbblühende Varietät: Atropa lutea der pharmazeutischen Autoren soll in ihren reifen Früchten außer Atropin vielleicht auch Atropamin enthalten nach SCHÜTTE und SCHMIDT (**1**).

Scopolia carniolica Jacqu., mit der als Varietät zugehörigen Scop. Hladnickiana Frey., enthält nach SCHMIDT und HENSCHKE (**2**) Hyoscyamin und Scopolamin (**3**). Scopolia japonica Max. enthält im Rhizom Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin nach SCHMIDT (**4**). MERCK (**5**) vermutete auch Gegenwart von Atroscin. Scopolia (Anisodus) lurida ergab nur Hyoscyamin (SCHÜTTE) und soll erst nach der Samenreife nach SIEBERT (**6**) Atropin enthalten.

Hyoscyamus niger L. führt in den Samen und im Kraute l-Hyoscamin. In den Samen kommt auch Scopolamin vor. Nach GERRARD (**7**) enthalten die 1jährigen Blätter und die Blätter des 1. Jahres bei 2jährigen Pflanzen, sowie die Zweigspitzen der 2jährigen Pflanze etwa gleich viel Alkaloid. Am meisten war in der Wurzel der 2jährigen Pflanze vorhanden. Die Pflanze in Finnland enthielt in Analysen von NYGARD (**8**) etwa 0,024% Alkaloid in den Blättern. Vor der Blütezeit ist der Alkaloidgehalt der Blätter am größten.

Bei Hyoscyamus muticus fand GADAMER (**9**) in den Samen 1,34% Hyoscyamin, in den Blättern 1,39%, in der Achse 0,57%, in der Wurzel 0,77%. Die ägyptische Pflanze ist nach DUNSTAN und BROWN (**10**) viel alkaloidreicher als die indische. Das Alkaloid ist reines Hyoscyamin (**11**); daneben kommt die von WILLSTÄTTER gefundene Base Tetramethyldiaminobutan vor. Auch der indische Hyoscyamus reticulatus enthält nur Hyoscyamin (**12**): die ganze Pflanze 0,24%. H. niger aus Indien enthält wie in Europa in den Blättern 0,062%, in den Samen 0,081% Alkaloid.

Solanum tuberosum und nigrum enthalten nach SCHMIDT (**13**) sehr kleine Mengen mydriatisch wirkender Basen.

Mandragora officinarum (L.) Vis. enthält im Rhizom nach WENTZEL und THOMS Hyoscyamin und Scopolamin, nach AHRENS Mandragorin, nach HESSE auch noch Pseudohyoscyamin.

Datura Stramonium L. enthält im Samen nach SCHÜTTE und SCHMIDT wesentlich Hyoscyamin und wenig Atropin und Scopolamin. Die Nichtexistenz des Daturins haben SCHMIDT und LADENBURG (**14**) erwiesen. FELDHAUS fand an Gesamtalkaloiden im Samen 3,33—0,48%, in der Hauptwurzel 0,1%, in den Blättern 0,39%, in den Blumenkronen 0,43%, in den Keimlingen 0,67% (**15**). Die Blätter wilder und kultivierter Dat. Stramonium

---

1) Vgl. auch PATER, Pharm. Post, *49*, 857 (1916). — **2**) SCHMIDT u. HENSCHKE, Arch. Pharm., *226*, 185, 203, 214 (1888). — **3**) SCHMIDT, Ebenda, *228*, 139, 435 (1890); *226*, 185; *229*, 518; *230*, 207; *232*, 409; *236*, 47; Ber. chem. Ges., *25*, 2601; *29*, 2009. HESSE, Lieb. Ann., *303*, 75 (1899). — **4**) SCHMIDT, l. c. Ältere Angaben: EIJKMAN, Arch. Pharm., *222*, 359 (1884). — **5**) MERCK, Chem. Zentr. (1897), II, 362. — **6**) SIEBERT, Arch. Pharm., *228*, 145 (1890). — **7**) GERRARD, Just (1890), II, 306. Blätter: O. ANSELMINO, Arch. Pharm., *251*, 361 u. 367 (1913). — **8**) A. NYGARD, Den finska bolmörtens spridning. Album a Candit. Pharm. Consoc. ed. Helsingfors 1910. Vgl. auch G. P. KOCH, Amer. Journ. Pharm., *91*, 68 (1919). Über die Verhältnisse im Samen: J. KUNTZ (1916), ref. Bot. Zentr., *141*, 164. — **9**) GADAMER, Arch. Pharm., *236*, H. 9 (1898). PRAED, Just (1898), II, 47. — **10**) W. R. DUNSTAN u. BROWN, Proc. Chem. Soc., *16*, 207 (1901). — **11**) E. DOWZARD, Amer. Journ. Pharm., *80*, 201 (1908). R. WILLSTÄTTER u. W. HEUBNER, Ber. chem. Ges., *40*, 3869 (1907). — **12**) Anonym., Bull. Imper. Inst., *9*, 110; Chem. Abstr. Amer. Chem. Soc. (1912), p. 1053. — **13**) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., *230*, 207 (1892). — **14**) E. SCHMIDT, Ber. chem. Ges., *13*, 370 (1880). LADENBURG u. G. MEYER, Ebenda, p. 380. SCHMIDT, Lieb. Ann., *206*, 274 (1881); Arch. Pharm., *222*, 329 (1882). — **15**) J. FELDHAUS, Arch. Pharm., *243*, 328 (1905). Auch A. E. ANDREWS, Journ. Chem. Soc., *99*, 1871 (1911). KOCH, Amer. Journ. Pharm., *91*, 11 (1919).

enthalten nach KIRCHER vorzüglich Hyoscyamin. In der indischen Pflanze dieser Art herrschte gleichfalls Hyoscyamin vor (1), mit etwas Scopolamin, und meist kein Atropin. In der Wurzel fand sich noch ein drittes Alkaloid. Der Alkaloidgehalt der Samen wurde mit 0,186%, der Frucht mit 0,46%, der Blätter mit 0,41—0,45%, der Stengel mit 0,24—0,26%, der Wurzel mit 0,214% bestimmt. Datura Metel L. scheint in allen Organen vorwiegend Scopolamin zu führen, im Mittel 0,5% (2), nur die Samen enthalten nach SCHMIDT (3) auch Hyoscyamin. Indische Dat. Metel enthielt weniger Alkaloid als in Europa gezogene Pflanzen, nur 0,23—0,25%. In einem der untersuchten Fälle überwog Scopolamin, in einem anderen Hyoscyamin. Ob die von PYMAN und REYNOLDS (4) untersuchte, als Datura meteloides (DC.?) bezeichnete Pflanze mit D. Metel identisch war, wie das Synonym erwarten ließe, ist noch zu prüfen. Hier wurde das neue Alkaloid Meteloidin entdeckt. Der Gesamtalkaloidgehalt betrug 0,07%; daneben wurden Hyoscin und Atropin nachgewiesen. Dat. quercifolia Hk. Bth. & Kth. enthält nach KIRCHER etwa gleiche Teile Scopolamin und Hyoscyamin, außer etwas Atropin.

Datura arborea L. enthält nach LAUTERER (5) zwei Drittel an Hyoscyamin und ein Drittel an Atropin, und ebenso verhielt sich Dat. Knightii. Hingegen fand KIRCHER in D. arborea mehr Scopolamin und wenig Hyoscyamin. In späteren Analysen von SCHMIDT (6) zeigte sich wieder ein Verhältnis von Scopolamin zu Hyoscyamin wie 1 : 4, so daß offenbar keine Konstanz anzunehmen ist. BECKURTS (7) fand in den Blattstielen 0,223 bis 0,23%, in den Blättern 0,444% Scopolamin nach dem Verfahren von KELLER. Nach SCHMIDT dürfte die blühende Pflanze Scopolamin, die abgeblühte Hyoscyamin als Hauptalkaloid enthalten.

Dat. fastuosa L., syn. mit Dat. alba Nees, enthält in den Samen nach VAN DEN DRIESSEN-MAREEUW (8) 0,149% Hyoscyamin. In den Blüten fand NAGELVOORT (9) 0,4% Hyoscin, HESSE (10) 0,51% Hyoscin mit sehr wenig Hyoscyamin und Atropin. SCHMIDT (11) fand im Samen dieser Art Scopolamin als Hauptalkaloid, daneben Hyoscyamin und Atropin. Dieselben Angaben macht KIRCHER. Auch in der indischen Dat. fatuosa ergab sich in den Stengeln und Blättern vorwiegend Scopolamin.

In ägytischer Datura wiesen DUNSTAN und BROWN 0,35% Hyoscyamin nach. In der Kultur konnte bei Dat. Tatula und Stramonium durch Selection der Alkaloidgehalt bis auf 0,65% bzw. 0,55% gesteigert werden (12). Die Steigerung, welche MITLACHER (13) durch Kultur auf gedüngtem Boden beim Alkaloidgehalt der Daturablätter erreichen konnte, war relativ klein und betrug nur wenige hundertel Prozent.

---

1) Anonym., Bull. Imper. Inst., *9*, 110; Chem. Abstr. Amer. Chem. Soc. (1912), p. 1053. — 2) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., *243*, 303 (1905). A. KIRCHER, Ebenda, p. 309. — 3) SCHMIDT, Ebenda, *248*, 641 (1910). Zu den vielen durch Nichtbeachtung einer strengen Bestimmungskontrolle des Materials veranlaßten Unsicherheiten auf diesem Gebiete gehört der Gegensatz zwischen diesen Angaben und jenen von DE PLATO, Staz. Sper. Agr. Ital., *43*, 79 (1910), der die Samen von Dat. Metel L. als alkaloidfrei angibt. — 4) FR. L. PYMAN u. W. C. REYNOLDS, Proc. Chem. Soc., *24*, 234 (1909). — 5) LAUTERER, Just (1896), II, 457. Der Datura-Pollen ist untersucht von MASCRÉ, Compt. rend., *168*, 1214 (1919). — 6) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., *244*, 66 (1906). — 7) H. BECKURTS, Apoth.-Ztg., *21*, 662 (1906). — 8) W. P. H. VAN DEN DRIESSEN-MAREEUW, Ned. Tijdschr. Pharm., *11*, 14 (1899). — 9) NAGELVOORT, Just (1897), II, 54. — 10) O. HESSE, Lieb. Ann., *303*, 149 (1898). — 11) E. SCHMIDT, Apoth.-Ztg., *20*, 669 (1905). — 12) F. A. MILLER u. J. W. MEADER, Amer. Journ. Pharm., *84*, 446 (1912). — 13) W. MITLACHER u. R. WASICKY, Pharm. Post, *44*, 515 (1911).

Auf gedüngtem Boden		Auf ungedüngtem Boden	
Blätter	0,342%	Blätter	0,325%
reife Samen . .	0,299%	reife Samen .	0,295%
unreife Früchte	0,367%	unreife Früchte	0,322%

Das Alkaloid von Fabiana imbricata ist noch näher festzustellen. In den Nicotianablättern findet sich nach SCHMIDT eine Spur mydriatisch wirkenden Alkaloides.

Aus der Gruppe der Salpiglossideen ist nur die Gattung Duboisia hinsichtlich ihrer Alkaloide näher bekannt. Für Dub. myoporoides R. Br. zeigte LADENBURG (1) die Identität des dort früher angegebenen Duboisins mit Hyoscyamin. SCHMIDT wies außerdem Scopolamin bei dieser Pflanze nach. Nach LAUTERER enthalten die jungen Blätter besonders Scopolamin, die älteren Hyoscyamin. BENDER (2) fand in Duboisiablättern 1,95—2,18% Alkaloid. Duboisia Leichthardtii F. v. M. führt Scopolamin, Dub. Hopwoodii enthält 1% des früher „Piturin" genannten Alkaloides, welches ebenfalls mit Hyoscyamin identisch ist (3).

Das Manacin und Manacein aus Brunfelsia Hopeana Benth. von BRANDL bedarf noch weiterer Untersuchungen. Über das Alkaloid der Anthocercis viscosa: Anthocercin, ist näheres nicht bekannt.

An qualitativen Proben auf Atropinbasen fehlt es nicht, doch dürften die meisten, wie die von VITALI (4) zuerst für Atropin angegebene Reaktion von vielen anderen Alkaloiden in ähnlicher Weise gegeben werden. Man dampft mit rauchender Salpetersäure ein und setzt alkoholische KOH zu, worauf Violettfärbung eintritt. Sehr empfindlich reagiert Perhydrol-H_2SO_4 mit Atropin, Hyoscin und Scopolamin (5). Als mikrochemische Behelfe sind verschiedene andere Reaktionen verwendet worden. Eine nur den Tropinbasen eigentümliche Reaktion wäre diejenige, welche SCHOORL (6) auf das charakteristische mikroskopische Aussehen des jodwasserstoffsauren Tropins gegründet hat. Man verseift die Untersuchungsprobe in der Wärme mit NaOH, fängt die Dämpfe auf einem Gläschen auf, versetzt das Kondensat mit etwas HCl, läßt eintrocknen und setzt ein Körnchen KJ mit Wasser zu, worauf man nadel- und rautenförmige Krystalle des Tropinjodids erhält. Sehr gute Reagentien für Solanaceenbasen sind Bromwasser und Brombromkalium für mikrochemische Zwecke (7). Zum Nachweise der Alkaloide in den verschiedenen Teilen von Hyoscyamus empfahl SIIM-JENSEN (8) vor allem Jodjodkalium oder Kaliumwismutjodid. MOLLE (9) hat verschiedene Reagentien zum mikroskopischen Alkaloidnachweise kritisch verglichen und er meinte auf Grund mikroskopisch-chemischer Methoden auch bei einigen bisher nicht als alkaloidhaltig bekannter Pflanzen, wie Nicandra physaloides, Physalis Alkekengi, Petunia violacea, Salpiglossis sinuata, Brunfelsia americana Alkaloidgehalt konstatieren zu können. Die Lokalisation

---

1) LADENBURG, Ber. chem. Ges., *13*, 257 (1880). PETIT, Journ. Pharm. et Chim. (4), *27*, 383; *29*, 338 (1878). H. BECKURTS u. O. MÜLLER, Apoth.-Ztg., *27*, 683 (1912). — 2) C. J. BENDER, Ber. chem. Ges., *18*, 119 (Ref.) (1885). — 3) Piturin: F. v. MUELLER u. RUMMEL, Ztsch. österr. allg. Apoth.Ver., *18*, 20 (1880); Ber. chem. Ges., *11*, 2146 (1878). LIVERSIDGE, Pharm. Journ. (3), *11*, 815 (1881). — 4) VITALI, Arch. Pharm., *218*, 307 (1880). Auch J. POHL, Zentr. Physiol. (1911), p. 487. Fernere Reaktionen: BECKMANN, Arch. Pharm., *224*, 481 (1886). GERRARD, Pharm. Journ. (1886), p. 601. C. REICHARD, Chem.-Ztg., *28*, 1048 (1904). — 5) R. WASICKY, Ztsch. analyt. Chem., *54*, 393 (1915). — 6) SCHOORL, Chem. Zentr. (1901), II, 560. — 7) R. EDER, Schweiz. Apoth.-Ztg., *54*, 501 (1916). — 8) J. SIIM-JENSEN, Biblioth. bot., H. 51 (1901). — 9) PH. MOLLE, Bull. Soc. Belg. Microsc., *21*, 8 (1894); Rec. Inst. Bot. Bruxelles, *2*, 281 (1906).

der Tropinbasen in den Geweben wurde von mehreren Forschern genauer verfolgt. Die Untersuchungen von CLAUTRIAU (1), MOLLE, SIIM-JENSEN, BARTH, FELDHAUS beziehen sich auf Datura und Hyoscyamus, die Mitteilungen von DE WÈVRE (2) auf Atropa Belladonna. Im Samen führen nur die innersten, dem Endosperm anliegenden Schichten der Schale das Alkaloid. Alkaloidhaltig ist nach FELDHAUS das reife Pericarp von Datura, während MOLLE angab, in der reifen Fruchthülle kein Alkaloid gefunden zu haben. Die Wurzel führt bei Hyoscyamus die Hauptalkaloidmenge im Phellogen, auch in den Markstrahlen der Rinde, aber nicht im Holzteil (SIIM-JENSEN), während die Daturawurzel nach MOLLE und FELDHAUS wenig alkaloidhaltig ist (die Seitenwurzeln sind alkaloidreicher) und besonders im Holzteile Alkaloid führt. In den Achsenteilen enthält Datura viel Alkaloid im Collenchym, Hyoscyamus am meisten in der Nähe der Siebteile, wenig in der Epidermis, viel, aber unregelmäßig verteilt, im Marke. Atropa soll sowohl in der Epidermis, als in der Nähe des Bastes Alkaloid enthalten, in der Rinde mit zunehmendem Alter immer mehr. Die Laubblätter von Datura sind reich an Alkaloid in der Epidermis der Blattoberseite, enthalten sehr viel in den Leitbündeln, während die Blattepidermis von Hyoscyamus nach SIIM-JENSEN nicht alkaloidhaltig sein soll.

Einige physiologische Erfahrungen über die Solanaceenbasen wurden bereits in § 2 und 3 angeführt. Zu bestimmten Gesichtspunkten haben dieselben bisher ebensowenig führen können, wie die chemische Erforschung der Konstitution der Nicotin- und Tropinbasen physiologisch noch nicht ausgenutzt werden konnte.

III. Basen der Solaningruppe.

Diese Alkaloide sind schwache Basen von Glucosidcharakter, deren Typus das bei den Solanaceen weitverbreitete Solanin ist, das DESFOSSES (3) 1821 zuerst in den Beeren von Solanum nigrum und Dulcamara entdeckte. SPATZIER (4) gewann dieses Alkaloid später aus Kartoffeln und Tomaten, und BAUP, OTTO, BLANCHET (5) stellten es reichlich aus Keimtrieben der Kartoffel dar. Die Zusammensetzung des Kartoffelsolanins steht noch nicht fest. FIRBAS (6) gab die Formel $C_{52}H_{93}NO_{18} + 4\frac{1}{2}H_2O$, während CAZENEUVE und BRETEAU (7) die Formel $C_{28}H_{47}NO_{11} + H_2O$ aufstellten, und COLOMBANO (8) die Formel $C_{32}H_{51}NO_{11}$ berechnete. Nach ROMEO (9) wäre hingegen die Formel $C_{36}H_{57}NO_{13}$. Nach COLOMBANO (10) wäre dieses Solanin verschieden von dem aus Solanum sodomaeum L. dargestellten Alkaloid. Die Spaltung des Solanins in Zucker und in einen basischen Körper, der den Namen Solanidin erhielt, entdeckten 1859 ZWENGER und KIND (11). FIRBAS teilte dem Solanidin die Formel $C_{40}H_{61}NO_2$ zu. Das

---

1) CLAUTRIAU, Localisation et Significat. des Alcaloides dans quelques grains (1894). — 2) DE WÈVRE, Journ. Pharm. et Chim. (5), *17*, 262 (1888); Rec. Inst. Bot. Bruxelles, *2*, 233 (1906). — 3) DESFOSSES, Schweigg. Journ., *34*, 265 (1822). — 4) J. SPATZIER, Ebenda, *61*, 311 (1831). HENRY, Ebenda, *68*, 79 (1833). — 5) BAUP, Ann. Chim. et Phys. (2), *31*, 109 (1826). FR. OTTO, Journ. prakt. Chem., *1*, 58 (1834); Ann. Chim. et Phys. (2), *53*, 412 (1833). BLANCHET, Ebenda, 414. WACKENRODER, Arch. Pharm., *33*, 59 (1843). — 6) R. FIRBAS, Monatsh. Chem., *10*, 541 (1889). Bestätigt durch J. WITTMANN, Ebenda, *26*, 445 (1905). — 7) CAZENEUVE u. BRETEAU, Compt. rend., *128*, 887 (1899). HILGER u. MERKENS, Ber. chem. Ges., *36*, 3204 (1903). — 8) A. COLOMBANO, Atti Acc. Linc. Rom. (5), *16*, II, 755 (1907). — 9) G. ROMEO, Gazz. chim. ital., *35*, II, 579 (1905). — 10) A. COLOMBANO, Atti Acc. Linc. Rom. (5), *16*, II, 683 (1907). — 11) ZWENGER u. KIND, Lieb. Ann., *109*, 244 (1859); *118*, 129 (1861); *123*, 341 (1865). MARTIN, Dissert. Erlangen, Just (1877), p. 604.

Solanidin aus Kartoffeltrieben ist mit jenem aus S. nigrum identisch, jedoch nicht mit jenem aus Sol. sodomaeum (1). Als Paarling des Solanidins ist durch SCHULZ (2), sowie ZEISEL und WITTMANN (3) d-Glucose sichergestellt, neben welcher aber nach ZEISEL und WITTMANN auch Rhamnose und ein drittes noch nicht genauer untersuchtes Kohlenhydrat entsteht. Nach VOTOČEK (4) ist Galactose unter den Solaninspaltungsprodukten zugegen. Mehr ist über die Konstitution des Solanins nicht bekannt. Nach FIRBAS wird das Solanin von einem sehr ähnlichen, gleichfalls durch Hydrolyse in Solanidin und Zucker zerfällbaren Alkaloidglucosid, dem Solanein $C_{52}H_{83}NO_{13}$, begleitet, welches man nur amorph kennt.

Das Solanin aus den Beeren von Sol. sodomaeum L. entspricht nach ODDO und COLOMBANO (5) der Formel $C_{27}H_{47}NO_9$, später gab COLOMBANO (6) für das Chlorhydrat die Zusammensetzung $C_{54}H_{94}N_2O_{18} \cdot HCl$ an mit dem F 208°—210°. Nach ODDO und CESARIS (7) würde die Formel als $(C_{27}H_{46}NO_9)_2$, H_2O zu schreiben sein. Dem Solanidin hieraus würde die Zusammensetzung $C_{18}H_{31}NO$ zukommen. Als Zuckerpaarlinge werden Galactose, eine zweite Hexose und Methylpentose angegeben. Das Solanidin sei wahrscheinlich ein Derivat des Solanins unter Aufnahme von Wasser und Wasserstoff. Als Solaninreaktion wird von ODDO und COLOMBANO (8) die von MISSAGHI angegebene Probe empfohlen: Eindampfen einiger Tropfen der Lösung mit 1—2 Tropfen verdünnter Platinchloridlösung bis 65—70° im Uhrglas, worauf eine rote bis violette Färbung eintritt.

Nach MASSON (9) würde Sol. Dulcamara kein Solanin enthalten, sondern ein anderes N-haltiges Glucosid, Solacein, in der Menge von 1%. F 236—237°. Es wird gespalten in einen solanidinartigen Stoff und Zucker. Sol. angustifolium Rz. und Pav. führt nach TUTIN und CLEWER (10) in den Blütenzweigen und Blüten ein Glucoalkaloid Solangustin $C_{33}H_{53}NO_7$, H_2O, das bei der Hydrolyse in Glucose und Solangustidin $C_{27}H_{43}NO_2$ zerfällt. Die Solanine sind besonders in Früchten der Solanum-Arten sehr verbreitet. COLOMBANO fand bei Sol. tuberosum in den Blüten 0,6—0,7%, in den grünen Beeren 1,0% (11). In Kartoffelknollen findet es sich in den inneren Rindenschichten und in der Nähe der Triebknospen nach BACH (12), reichlich auch nach Verwundungen der Knolle (13). SCHNELL (14) fand die grauen Stellen der Kartoffeln von höherem Solaningehalt. Die Behauptung von WEIL (15), daß bei der Solaninbildung in aufbewahrten Kartoffeln bacterielle Infektion eine Rolle spiele, ist wohl als widerlegt zu betrachten (16).

1) COLOMBANO, Gazz. chim. ital., *42*, II, 101 (1912). ODDO u. CESARIS, Gazz. chim. ital., *44*, I, 680, 690; II, 181, 191 (1914). — 2) F. SCHULZ, Chem. Zentr. (1901), I, 36. — 3) ZEISEL u. WITTMANN, Ber. chem. Ges., *36*, 3554 (1903). J. WITTMANN, Sitz.ber. Wien. Ak., *114*, IIb, p. 75 (1905). HEIDUSCHKA u. SIEGER, Arch. Pharm., *255*, 18 (1917). — 4) E. VOTOČEK u. VONDRAČEK, Chem. Zentr. (1906), I, 676. — 5) G. ODDO u. A. COLOMBANO, Atti Acc. Linc. (5), *15*, II, 312 (1906); Ber. chem. Ges., *38*, 2755 (1905). G. MISSAGHI, Ebenda, *9*, 83 (1876). Ferner A. SOLDAINI, Boll. Chim. Farm., *44*, 769 (1905). — 6) A. COLOMBANO, Atti Acc. Linc. (5), *16*, II, 755 (1907). — 7) G. ODDO u. M. CESARIS, Gazz. chim. ital., *41*, I, 490 (1911). ODDO u. FERRARI, Ebenda, p. 534. ODDO u. CESARIS, Ebenda, *44*, I, 680, 690; II, 181, 191 (1914). — 8) ODDO u. COLOMBANO, Ebenda, *35*, I, 27 (1905). — 9) G. MASSON, Bull. Sci. Pharm., *19*, 283 (1912). — 10) FR. TUTIN u. H. W. B. CLEWER, Journ. Chem. Soc., *105*, 559 (1914). — 11) A. COLOMBANO, Atti Acc. Linc. (5), *16*, II, 755 (1907). RENTELEN, Just (1881), I, 102. — 12) O. BACH, Journ. prakt. Chem., *7*, 248 (1873). — 13) G. KASSNER, Dtsch. landw. Presse (1887), p. 118; Just (1890), I, 87. — 14) SCHNELL, Apoth.-Ztg. (1898), p. 775. — 15) R. WEIL, Arch. Hyg., *30*, 330 (1898); Arch. Pharm., *245*, 70 (1907). — 16) M. WIRTGEN, Ztsch. Unters. Nahr. u. Gen.mittel, *12*, 113 (1906); Arch. Pharm., *244*, 360 (1906). J. HANSEN. Ztsch. exp. Pathol., *20*, 385 (1919).

Nach WIRTGEN ist der Solaningehalt von Kartoffeln meist kleiner als in der Literatur angegeben. In gekeimten Knollen wurde eine geringe Zunahme gefunden. Nach den Bestimmungen von G. MEYER und von KLEPZOW (1) enthalten 1000 g Kartoffeln 0,044 g Solanin, die Keime 0,2‰, die Schalen 0,07‰, das Stärkeparenchym 0,02‰. JORISSEN und GROSJEAN (2) fanden in frischen Frühjahrstrieben der Kartoffel freies Solanidin zu 1,5%. Nach den Bestimmungen von MORGENSTERN (3) würde im Mittel der Solaningehalt von Kartoffeln sich auf 0,0125% belaufen. Im Keimungsprozeß wird es vermehrt, und nimmt in den Trieben nach den Vegetationspunkten hin zu.

In reifen Tomaten fand KOCHS (4) pro Kilogramm Frischsubstanz 76,7 mg, in halbreifen 52,6 mg, in grünen 40,4 mg. Es findet sich übrigens in allen Organen dieser Pflanze während des ganzen Lebens (5). Die reifen Samen enthalten sehr wenig; 10 Tage alte Keimlinge schon 0,348% der Trockensubstanz, und das Ansteigen dauert noch weiter. Die Blütenorgane sind am solaninreichsten. SATTLER gibt für Fruchtknoten mit Stempel 5,36%, für die Blumenkronen mit den Antheren 2,72% Solanin an.

Bei Solanum Dulcamara beträgt der Alkaloidgehalt in den reifen Früchten nach DAVIS (6) 0,3—0,7%; freies Solanidin wurde hier besonders reichlich in Blättern und jungen Trieben nachgewiesen. Ein solaneinartiger Stoff wird auch hier von DAVIS als Begleitkörper angegeben. In Wurzel und Beeren von Sol. carolinense fand LLOYD (7), in den Früchten von Sol. insanum ALESSANDRI (8) Solanin. Nach GRESHOFF (9) ist auch das javanische Solanum auriculatum Ait. sehr solaninreich. RENTELEN gab außerdem Solanin von Sol. jasminoides, der Wurzel von Physochlaena orientalis, Scopolia carniolica, MARTIN (10) auch von Scopol. japonica an. Bei Physalis Alkekengi und Sol. nigrum fand RENTELEN kein Solanin. ALBO gab von Nicotianasamen die Existenz einer Substanz an, welche dem Solanin ähnliche Reaktionen gibt. Wie oben erwähnt, ist diese Beobachtung jedoch nicht bestätigt worden. Nach ALBO (11) nimmt der Solaningehalt bei der Keimung von Solanum- und Capsicum-Arten zu, und das Alkaloid findet sich besonders in den jüngsten Teilen der Pflänzchen. Dann tritt eine Abnahme an Solanin ein, doch nur vorübergehend; wenn die Pflänzchen 8—9 Blättchen besitzen, steigt der Solaningehalt wieder an. Vielleicht findet das Solanin eine gewisse Verwendung im Stoffwechsel, da es ja glucosidischer Natur ist. Wenigstens die Kohlenhydratpaarlinge können sich an den Stoffwechselvorgängen irgendwie beteiligen, wie es von PFEFFER und von WEEVERS für aromatische Glucoside behauptet und nachgewiesen worden ist (12).

Zum mikrochemischen Solaninnachweise hält SCHAARSCHMIDT (13) die Rotfärbung mit konzentrierter HNO_3 oder H_2SO_4 für genügend; WOTCZAL (14)

---

1) G. MEYER, Arch. exp. Pathol., *26*, 361 (1895). KLEPZOW, Just (1895), II, 383. — 2) JORISSEN u. GROSJEAN, Bull. Ac. Roy. Belg. (3), *19*, 245 (1890). — 3) F. v. MORGENSTERN, Landw. Vers.stat., *65*, 301 (1906). Vgl. ferner DROSTE, Pharm. Zentr.Halle, *56*, 311 (1915). HARRIS u. COCKBURN, Analyst, *43*, 133 (1918). BEHRE u. EHRECKE, Chem.-Ztg., *42*, 593 (1918). — 4) KOCHS, Ber. Gärtn. Lehranst. Dahlem, f. 1913, p. 78 (1914). — 5) E. SATTLER, Beitr. z. Leb.gesch. d. Tomatenpflanzen, Tübingen 1912. — 6) FR. DAVIS, Chem. Zentr. (1902), II, 804; Just (1902), II, 13. — 7) LLOYD, Amer. Journ. Pharm. (1894), p. 161. THRUSH, Ebenda (1897), Nr. 2. — 8) ALLESSANDRI, Just (1889), I, 46. — 9) GRESHOFF, Ber. chem. Ges., *23*, 3537 (1890); Ber. pharm. Ges., *9*, 214 (1899). — 10) G. MARTIN, Arch. Pharm., *213*, 336 (1878). — 11) G. ALBO, Just (1900), II, 257. MOLLE, l. c. — 12) PFEFFER, Pflanzenphysiol., 2. Aufl., I, 492 (1897). TH. WEEVERS, Jahrb. wiss. Bot., *39*, 229 (1903). — 13) J. SCHAARSCHMIDT, Ztsch. wiss. Mikr., *1*, 61 (1884). — 14) WOTCZAL, Ebenda, *5*, 19 (1888); Just (1887), I, 191.

erklärt die Rotfärbung mit Ammoniummetavanadinat und H_2SO_4 für die beste mikrochemische Solaninprobe. BAUER (1) wies kleine Mengen Solanin mit Tellursäure-H_2SO_4 nach: himbeerrote Färbung beim Erwärmen. Die von GRESHOFF angeführten Alkaloide von Juanolla aurantiaca, Cestrum foetidissimum, Franciscea u. a. sind noch näher festzustellen. Zu erwähnen bleibt uns noch das für Capsicum charakteristische Alkaloid Capsaicin. Seit BRACONNOT (2) waren viele Bemühungen dahin gerichtet, das scharfe Prinzip der Capsicumfrüchte kennen zu lernen, doch sind erst in neuerer Zeit nennenswerte Ergebnisse erzielt worden. A. MEYER (3) wies nach, daß der scharfschmeckende Stoff ausschließlich in den Placenten der Frucht lokalisiert sei. ISTVÁNFFY (4) behauptet allerdings, daß es mikrochemisch auch in der Pericarpepidermis und im Samen nachzuweisen sei. NESTLER (5) konstatierte, daß in der Scheidewand älterer Früchte Capsaicinkrystalle abgelagert sind. Die Benennung Capsaicin rührt von THRESH (6) her, welcher den Stoff aus dem Benzolextrakt krystallinisch gewann und ihm die Formel $C_6H_{14}O_2$ zuteilte. PABST (7) erklärte wieder das scharfe Prinzip von Capsicum für eine amorphe Harzsäure, andererseits beschrieb MÖRBITZ (8) als Capsacutin ein krystallinisches stickstoffhaltiges Präparat der Zusammensetzung $C_{35}H_{54}N_3O_4$. MICKO (9) gab als Formel des Capsaicins $C_{18}H_{28}NO_3$. Nach NELSON (10) hat das Capsaicin die Konstitution eines Kondensationsproduktes von Vanillylamin und einer Decylensäure $HO \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_9H_{17}$, weil die Säurehydrolyse des Capsaicins 3-Oxy-4-methoxylbenzylamin: Vanillylamin $C_8H_{11}NO_2$, die alkalische Hydrolyse Decylensäure $C_{10}H_{18}O_2$ liefert. Dementsprechend wäre Capsaicin von der Zusammensetzung $C_{28}H_{27}NO_3$. Über die quantitative Bestimmung von Capsaicin hat MICKO Angaben gemacht (11). Aus Capsicum annuum isolierte DE LA PUERTA (12) ein scharfes Prinzip Capsinsäure, amorph, in der Menge von 2—3%. Von den übrigen Tubifloren ist bezüglich einer Acanthacee des indischen Monsungebietes, der Justicia Adhatoda L. oder Adhatoda vasica Nees, das Vorkommen eines Alkaloides Vasicin durch HOOPER (13) angezeigt worden. BOORSMA (14) erwähnt Alkaloidgehalt bei einer Reihe von javanischen Acanthaceen: Strobilanthesblättern, Phlogacanthus cardinalis, Asystasia gangetica, Graptophyllum pictum, Justicia Gendarussa L., ferner von Bignoniaceen: Oroxylum indicum Vent., Tecoma stans Juss., Spathodea stipulata, denen sich die Angabe von PECKOLT (15) hinsichtlich eines möglichen Alkaloidgehaltes von Blättern und Wurzelrinde der Bignoniacee Jacaranda procera anreiht. Auch die Scrophulariacee Scoparia dulcis führt Alkaloid.

---

1) BAUER, Ztsch. angew. Chem. (1899), p. 99. — 2) BRACONNOT, Ann. Chim. et Phys. (2), *6*, 122 (1817). BUCHHEIM, Arch. Pathol., *24* (1872). FLEISCHER, Arch. exp. Pathol., *9*, 117. — 3) A. MEYER, Pharm.-Ztg., *34*, 130 (1889). — 4) G. ISTVANFFY, Just (1891), I, 65. — 5) A. NESTLER, Ztsch. Unt. Nahr. Gen.mittel, *11*, 661 (1906). — 6) J. H. THRESH, Pharm. Journ. (1876), *1*, 941; *7*, 21, 259, 473 (1877). — 7) TH. PABST, Arch. Pharm., *230*, 108. — 8) J. MÖRBITZ, Chem. Zentr. (1897), II, 593. — 9) K. MICKO, Ztsch. Unters. Nahr. Gen.mittel (1898), p. 818; (1899), p. 411. — 10) E. K. NELSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 1115 (1919); ebenda, p. 1472; *42*, 597 (1920). Abänderung der Konstitutionsformel: LAPWORTH u. ROYLE, Journ. Chem. Soc., *115*, 1109 (1919). — 11) Vgl. auch E. K. NELSON, Journ. Ind. Eng. Chem., *2*, 419 (1910). — 12) G. DE LA PUERTA, Biochem. Zentr., *4*, Ref. 1143—4 (1905). — 13) D. HOOPER, Pharm. Journ. (3), *18*, 841 (1888). — 14) BOORSMA, Med. s'Lands Plantentuin (1900). — 15) TH. PECKOLT, Mercks Jahresber. (1908), p. 241.

Q. Familien der Rubiales.

Bezüglich der Rubiaceenalkaloide ist bereits zum großen Teile die Zugehörigkeit zu den Chinolinderivaten festgestellt worden, weswegen die noch wenig bekannten Basen aus Pflanzen dieser Familie im nächsten Paragraphen an die Chinolinbasen angereiht werden mögen.

Von Caprifoliaceen sind als alkaloidführende Pflanzen erkannt: Sambucus nigra, aus dessen Rinde MALMÉJAC (1) ein noch nicht näher charakterisiertes Alkaloid, Sambucin, darstellte. Die Angabe, daß hier auch Coniin vorkommt, wurde bereits erwähnt. HARTWICH (2) isolierte ferner aus Triosteum perfoliatum L. ein weiteres Alkaloid Triostein. Valerianaceae: Die Wurzel von Valeriana officinalis soll nach WALLICZEWSKY (3) zwei Alkaloide enthalten: Valerin und Chatinin, die nicht näher bekannt sind. CHEVALIER (4) isolierte aus frischer Baldrianwurzel ein neues Alkaloid.

R. Reihe der Campanulatae.

Von den Campanulaceen sind eine Zahl von Lobelia-Arten als alkaloidhaltige Pflanzen bekannt. Von Lobelia inflata, nicotianifolia und purpurascens werden zwei Alkaloide als nebeneinander vorkommend angegeben: das Lobelin, von der Zusammensetzung $C_{12}H_{23}NO_2$ nach SIEBERT (5), gibt beim Erhitzen mit Kali pyridinartig riechende Produkte und soll nach PASCHKIS und SMITA (6) unter Bildung von Benzoesäure spaltbar sein. Mit der Untersuchung des Lobelins, dessen Localisation in den Blattgeweben und Stengelgeweben noch unbekannt ist, befaßten sich weiter DRAGGENDORFF und V. ROSEN, LEWIS, sowie MAIDEN und HAMLET (7). Auch die giftige Isotoma longiflora Presl ist nach PLUGGE (8) alkaloidführend.

Unter den Cucurbitaceen wurde die südafrikanische Cucumis myriocarpa von ATKINSON (9) als alkaloidhaltige Pflanze angegeben. Die toxische Base wurde Myriocarpin genannt. Auch die Bryonia-Arten sollen noch wenig untersuchte Alkaloide enthalten. DE KONINCK und MARQUART (10) beschrieben aus dem Bryoniarhizom ein Bryonicin $C_{10}H_{17}NO_2$. Ferner soll die australische Br. laciniosa alkaloidhaltig sein (11).

Nach den Zusammenstellungen von GRESHOFF (12) sind unter den Compositen sehr zahlreiche alkaloidführende Pflanzen zu finden, die zu etwa 30 Gattungen zählen. Diese meist wenig gekannten Basen lassen sich in der Regel am besten mit Chloroform extrahieren, und finden sich meist in den Schließfrüchten (Samen), seltener in den grünen Teilen der Pflanze reichlich vor. In einzelnen Fällen, wie bei dem von ARATA (13) für Baccharis cordifolia Lam. angegebenen Baccharin, lauten die Angaben noch widersprechend. GRESHOFF konnte dieses Alkaloid nicht wiederfinden. In Achillea Millefolium gab ZANON (14) 1846 das nicht analysierte Achillein an. Nach

---

1) F. MALMÉJAC, Journ. Pharm. et Chim. (6), *14*, 17 (1901). — 2) C. HARTWICH, Arch. Pharm., *233*, 118 (1895). — 3) ST. WALLICZEWSKY, Chem. Zentr. (1891), I, 927; Just (1892), II, 395. — 4) J. CHEVALIER, Compt. rend., 21. janv. 1907. — 5) SIEBERT, Dissert. Marburg (1891). — 6) H. PASCHKIS u. A. SMITA, Monatsh. Chem., *11*, 131 (1890). — 7) W. H. LEWIS, Pharm. Journ. (3), *8*, 561 (1878). G. DRAGGENDORFF, Pharm.-Ztg. Rußland (1886), *25*, Nr. 23. H. v. ROSEN, Ebenda, p. 30. MAIDEN u. HAMLET, Just (1895), II, 372. — 8) P. C. PLUGGE, Arch. exp. Pathol., *32*, 266 (1893). — 9) G. A. ATKINSON, Pharm. Journ. (3), *18*, 1 (1888). — 10) L. DE KONINCK u. P. C. MARQUART, Ber. chem. Ges., *3*, 281 (1870). — 11) Just (1897), I, 59, Ref. 193. — 12) M. GRESHOFF, Ber. pharm. Ges., *10*, 148 (1900). — 13) P. ARATA, Pharm. Journ. (3), *10*, 6 (1879). BRANDL u. SCHAERTEL, Arch. Pharm., *252*, 195 (1914), konnten das Baccharin nicht auffinden. — Über Vernonia Hildebrandtii: LEWIN, Arch. exp. Pathol., *85*, 230 (1919). — 14) ZANON, Lieb. Ann., *58*, 21 (1846).

PLANTA (1) soll das Alkaloid $C_{20}H_{38}N_2O_{15}$ aus Achillea moschata mit dieser Base identisch sein. Daneben soll ein zweites Alkaloid, Moschatin $C_{21}H_{27}NO_7$, vorkommen; beide Alkaloide sollen beim Erhitzen mit Säuren Zucker abspalten. Artemisia Abrotanum enthält nach GIACOSA (2) das krystallisierbare Abrotanin $C_{21}H_{22}N_2O$. Die Wurzel von Anacyclus Pyrethrum DC. enthält hauptsächlich in ihrer Rinde Alkaloid. THOMPSON (3) nannte die Substanz Pyrethrin. Die Base ist den neueren Untersuchungen von DUNSTAN und GARNETT (4) und von SCHNEEGANS (5) zufolge krystallisierbar, und scheint nach DUNSTAN ein Pyridinderivat zu sein. DUNSTAN hält sie für identisch mit dem Alkaloid von Piper ovatum, Piperovatin, $C_{16}H_{21}NO_2$, und schlug die Benennung Pellitorin für beide Basen vor. In den Blüten von Chrysanthemum roseum Web. u. Mohr (Pyrethrum carneum M. B.) fand JOUSSET DE BELLESME (6) ein Alkaloid auf. Späterhin wurden hauptsächlich die Blüten von Chrysanthemum cinerariifolium (Trev.) Bocc. untersucht, deren Alkaloid durch die Arbeiten von MARINO-ZUCCO (7) näher aufgeklärt worden ist. Das Chrysanthemin, $C_{14}H_{28}N_2O_3$, krystallisierbar, verrät durch seine Spaltungsprodukte bei der Destillation mit Alkali: Trimethylamin, H_2, CO_2, γ-Oxybuttersäure und Piperidincarbonsäure seine Abstammung vom Hexahydropyridin und seinen betainartigen Charakter. Als Konstitutionsschema wählt MARINO-ZUCCO das folgende:

$$\begin{array}{l} CH_2{<}{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot C}{>}NH \\ \qquad\qquad\quad |\!-\!CO \cdot O \cdot N(CH_3)_3 \\ \qquad\qquad\quad CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

Dicoma anomala, eine südafrikanische Composite, enthält nach TUTIN und NAUNTON (8) ein Alkaloid. CHEVALIER (9) gab für Ageratum conyzoides ein Alkaloid an. Tarchonanthus camphoratus L. soll in den Blättern nach CANZONERI und SPICA (10) ein sehr zersetzliches Alkaloid enthalten. In Grindelia robusta Nutt. fand J. FISCHER (11) ein Alkaloid, welches GRESHOFF bestätigte. Aus Sonnenblumenblättern gewann ZANOTTI (12) Präparate, die die Existenz von Alkaloiden vermuten lassen. Aus Senecio vulgaris isolierten GRANDVAL und LAJOUX (13) eine kleine Menge (0,05%), nach der Jahreszeit wechselnd, eines Alkaloides, Senecionin $C_{18}H_{26}NO_6$, welches von einer zweiten Base, dem Senecin, begleitet wird. Aus dem südafrikanischen Senecio latifolius isolierte WATT (14) das Senecifolin $C_{16}H_{27}NO_8$ und das Senecifolidin $C_{18}H_{25}NO_7$. In zahlreichen Echinops-Arten fand GRESHOFF (5) das Echinopsin $C_{11}H_9NO$ auf, nebst Begleitalkaloiden. Über die verschiedenen von GRESHOFF angegebenen, noch eines näheren Studiums harrenden Alkaloide von Arten der Gattungen Buphthalmum,

---

1) v. PLANTA, Lieb. Ann., *155*, 153 (1870). — 2) GIACOSA, Jahresber. Chem. (1883), p. 1356. — 3) C. THOMPSON, Pharm. Journ., *17*, 567 (1887). — 4) W. R. DUNSTAN u. GARNETT, Chem. News, *71*, 33 (1895). — 5) SCHNEEGANS, Chem. Zentr. (1896), II, 945. — 6) JOUSSET DE BELLESME, Journ. Pharm. et Chim. (4), *24*, 139 (1876). — 7) F. MARINO-ZUCCO, Rend. Acc. Linc. Rom. (4), *6*, 571 (1890); Gazz. chim. ital., *21*, 516 (1891); Ber. chem. Ges., *24*, 910 (Ref.) (1891); Chem. Zentr. (1895), I, 1069. — 8) F. TUTIN u. J. S. NAUNTON, Pharm. Journ. (4), *36*, 694 (1913). — 9) J. CHEVALIER, Bull. gén. Thér., *159*, 466 (1910). — 10) F. CANZONERI u. G. SPICA, Ber. chem. Ges., *15*, 1760 (1882). — 11) J. FISCHER, Pharm. Journ., *19*, 47 (1889). — 12) ZANOTTI, Boll. chim. farm., *53*, Nr. 4—5 (1914). — 13) A. GRANDVAL u. H. LAJOUX, Compt. rend., *120*, 1120 (1895). — 14) H. E. WATT, Journ. Chem. Soc., *95*, 466 (1909). — 15) M. GRESHOFF, Rec. trav. chim. Pays Bas, *19*, 360 (1901).

Centaurea, Helianthus, Picris, Rudbeckia, Zinnia und vieler anderer vergleiche man die Daten in der zitierten Arbeit von GRESHOFF.

Die Angabe über das Vorkommen von Hyoscyamin bei Lactuca virosa und sativa (DYMOND) (**1**) haben BRAITHWAITE und STEVENSON (**2**) bestritten. Doch scheint nach FARR und WRIGHT (**3**) hier wirklich eine kleine Menge eines mydriatischen Alkaloides vorhanden zu sein.

§ 6.

Chinolinbasen als Stoffwechselprodukte der Pflanzen.

Die Muttersubstanz einer größeren Anzahl von Alkaloiden von Pflanzen aus den Familien der Rubiaceen und Loganiaceen sowie verschiedener anderer erst in neuerer Zeit näher erforschter Pflanzenalkaloide, ist das Chinolin, dessen Konstitution seit den Arbeiten von KÖRNER (1869) als die des Naphthalins gilt, mit Vertretung einer CH-Gruppe in α-Stellung durch ein Stickstoffatom:

```
      CH    CH                CH    CH
    //  \  /  \\            //  \  /  \\
  CH     C     CH         CH     C     CH
  |      ||    |          |      ||    |
  CH     C     CH         CH     C     CH
    \\  / \   //            \\  / \   //
      CH    CH                CH    N
     Naphthalin              Chinolin
```

worin der Pyridinring mit dem Benzolring vereinigt erscheint. Von den Synthesen des Chinolinringes sei die berühmte SKRAUPsche Synthese des Chinolins (**4**) durch Erhitzen von Anilin und Nitrobenzol mit H_2SO_4 und Glycerin namhaft gemacht, welche einige Modifikationen zuläßt. Hierbei gibt das Anilin mit dem aus Glycerin entstehenden Acrolein das intermediäre Vereinigungsprodukt:

```
                                     /CH · CH\
                                  CH<         >CH
                                     \CH : C—/
C6H5 · NH2 + CH2 : CH · COH →                 >N  + H2O, worauf mit
                                  CH2 : CH · CH/
```

dem vom Nitrobenzol gelieferten Sauerstoff H_2O und unter Ringschluß Chinolin gebildet wird. Physiologische Anwendungen ließen sich von dieser Entstehungsmöglichkeit des Chinolinringes noch nicht machen. Die einzige chemische Tatsache, welche physiologische Anwendungen auf Entstehung von Chinolinbasen im Organismus zuläßt, ist die Beziehung der Chinolinderivate zur Indolgruppe, besonders seit der mehrfach erwähnten Entdeckung ELLINGERS über den Übergang des Tryptophans in Kynurensäure im Tierorganismus (**5**).

---

1) T. S. DYMOND, Journ. Chem. Soc., *61*, 90 (1892). — **2**) J. O. BRAITHWAITE u. STEVENSON, Chem. Zentr. (1903), II, 762. — **3**) E. H. FARR u. R. WRIGHT, Pharm. Journ., *18*, 186 (1904). R. WRIGHT, Ebenda (4), *20*, 548 (1905), fand in der Wurzel von Lactuca virosa 0,015% an mydriatischem Alkaloid (Hyoscyamin?). J. O. BRAITHWAITE u. H. E. STEVENSON, Ebenda (1903), p. 148. — **4**) ZD. SKRAUP, Monatsh. Chem., *1*, 316; *2*, 141 (1880). DRUCE, Chem. News, *119*, 271 (1919). — **5**) Kynurensäuredarstellung: A. HOMER, Journ. Biol. Chem., *17*, 509 (1914). Synthese:

Als Abbauprodukte von Alkaloiden werden verschiedene Chinolinderivate gewonnen. Darunter ist zu erwähnen: Lepidin oder γ-Methylchinolin: CH_3 … N und die γ-Chinolinmonocarbonsäure, die als Oxydationsprodukt des Cinchonins mehrfach erhalten werden kann. Im Tierkörper wird nach FÜHNER (1) Chinolin in (5,6) Chinolinchinon CO CO … N übergeführt. BEATTIE (2) macht die merkwürdige Angabe, daß in fasciierten Exemplaren von Anemone (Syndesmon) thalictroides L. die sonst nur als synthetisches Produkt bekannte Py-3-Methylchinolin-4-Carbonsäure in freiem Zustande vorkommt. In normalen Pflanzen soll keine Spur davon vorhanden gewesen sein.

A. Die Alkaloide der Loganiaceen.

Die Loganiaceenbasen können mit einigem Rechte unter die Chinolinderivate gerechnet werden, seit TAFEL für das Strychnin die Abstammung von einem hydrierten Chinolin wahrscheinlich gemacht hat. Das zweite wichtige Strychnosalkaloid, das Brucin, ist aber wohl nichts anderes als ein Dimethoxylderivat des Strychnins. Über die anderen Loganiaceenalkaloide ist allerdings wenig mehr bekannt, als daß ihre physiologischen Wirkungen auf den Wirbeltierorganismus denjenigen des Strychnins und Brucins recht ähnlich sind.

Die Hauptalkaloide der Gattung Strychnos sind das Strychnin und das Brucin. PELLETIER und CAVENTOU (3) isolierten 1819 zuerst diese Basen aus der Brechnuß, den Ignatiusbohnen, der Rinde von Strychnos Nux vomica (falsche Angosturarinde). Strychnos Nux vomica enthält im Endosperm und Embryo des reifen Samens sehr reichlich beide Alkaloide. Die Angabe von TUNMANN, daß im Embryo nur Brucin vorhanden sei, hat KLEIN nicht bestätigt (4). Zum Nachweise der Alkaloide auf mikro-

---

NIEMENTOWSKI u. SUCHARDA, Journ. prakt. Chem., *94*, 193 (1916); vgl. auch BARGER u. EWINS, Biochem. Journ., *11*, 58 (1917). G. HELLER, Ber. chem. Ges., *52*, 741 (1919).

1) H. FÜHNER, Arch. exp. Pathol., *55*, 27 (1906). — 2) FR. S. BEATTIE, Amer. Chem. Journ., *40*, 415 (1908). — 3) PELLETIER u. CAVENTOU, Acad. Paris (1818); Gilberts Ann., *63*, 287, 322 (1819); Ann. Chim. et Phys. (2), *10*, 142 (1819); *12*, 113 (1819); *8*, 323 (1818); Schweigg. Journ., *25*, 405 (1819); *28*, 32 (1820); *42*, 65 (1824); Ann. Chim. et Phys. (2), *26*, 44. Diese beiden Forscher nannten das „Alkali" der Krähenaugen zuerst „Vauqueline". OSANN, Schweigg. Journ., *25*, l. c. u. BUCHNER, Repert. Pharm., *5*, 153, schlugen die Benennung „Strychnin" vor. Das Brucin erhielt die Bezeichnung von der Herleitung der betreffenden Rinde von Brucea dysenterica. Ferner: DUFLOS, Schweigg. Journ., *62*, 68 (1831). MARCHAND, Journ. prakt. Chem., *44*, 185 (1848). NICHOLSON u. ABEL, Lieb. Ann., *71*, 79 (1849). HAGEN, Ebenda, *103*, 159 (1857). — 4) O. TUNMANN, Arch. Pharm. (1910), p. 644. R. KLEIN, Wien. Akad. Anz., 22. Jan. 1914. R. WASICKY, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., *52*, 35 (1914). Lokalisation: GADD, Pharm. Journ. (1904), II, 246.

chemischem Wege eignet sich dem letztgenannten Autor zufolge am besten die Fällung mit Pikrolonsäure. Das früher angegebene „Igasurin" war nur ein Gemenge von Strychnin und Brucin (**1**). Man extrahiert die Alkaloide am besten mit Äther und Chloroform (**2**). Es sind eine ganze Reihe von Bestimmungsverfahren für die Krähennußalkaloide ausgearbeitet worden, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann (**3**). Die Trennung des Strychnins und Brucins geschah durch Alkohol, durch die leichtere Löslichkeit des Brucins in H_2SO_4 [LYONS (**4**)], durch Herstellung der Ferroverbindungen [DUNSTAN und SHORT (**5**)], oder, was SANDOR empfahl, durch Zerstörung des Brucins mit $KMnO_4$. Brucin und Strychnin lassen sich auch dadurch trennen, daß Salpetersäure wohl Brucin zersetzt, aber nicht Strychnin (**6**).

In schön entwickelten Samen steigt der Alkaloidgehalt nach DUNSTAN und SHORT (**7**) auf 4,5—5,34%; in den Handelssorten fand SANDOR 2,7 bis 3,13%. Alkaloidreicher sind die Ignatiusbohnen des Handels. Nach SANDOR beträgt das Strychnin in den Nux vomica Samen 44—45,6% der Gesamtalkaloide, bei Ignatiussamen 60,7—62,8%, so daß im ersten Falle 1 Äquivalent Strychnin und 1 Äquivalent Brucin, im zweiten 2 Äquivalente Strychnin und 1 Äquivalent Brucin zusammen vorkommen. Die Igasursäure, welche PELLETIER und CAVENTOU in den Strychnossamen entdeckten, ist nach SANDOR Kaffeegerbsäure. Das Fruchtfleisch von S. Nux vomica enthält nach DUNSTAN und SHORT 1,4% Strychnin und 1,0% Brucin. In der Rinde von S. Nux vomica überwiegt das Brucin weitaus über das Strychnin (**8**). Junge Rinde enthält nach GREENISH (**9**) 3,1%, ältere Rinde 1,68% Brucin. SMITH (**10**) fand 6,4% Alkaloide in der Strychnosrinde. Bei Str. Kipapa enthält nach VINCI (**11**) die Wurzelrinde 6% Strychnin, das Holz 0,1%, der Stamm 2%; an Brucin war 0,1—0,5% vorhanden. Die Samen von Strychnos Quaqua enthalten nach SIEVERS (**12**) nur minimale Spuren von Brucin, und bei anderen Strychnos-Arten sind die Samen völlig von Brucin frei.

In den Blättern von Str. Nux vomica und Tieuté fand BOORSMA (**13**) ein drittes weniger giftiges Alkaloid auf, das Strychnicin, welches auch im Fleische und in der harten Schale, sowie in der orangefarbenen Haut der letzteren nachgewiesen werden konnte. Strychnin und Brucin sind nach LOTSY (**14**) wohl in jungen, nicht aber in alten Blättern von Nux vomica regelmäßig zu finden. Bei Strychnos laurina fehlte sowohl Brucin als Strychnin. LOTSY wies Strychnicin mikrochemisch in den Blättern nach. Strychnin und Brucin sind ferner anwesend in Rinde und Holz von Strychnos colu-

---

1) SHENSTONE, Journ. chem. Soc., *37*, 235 (1880). — **2**) ALLEN, Ztsch. analyt. Chem., *21*, 152 (1881). — **3**) G. SANDOR, Apoth.-Ztg., *12*, 17 (1897). DOWGARD, Chem. Zentr. (1903), I, 98. GORDIN, Arch. Pharm., *240*, 641. KELLER, Chem. Zentr. (1893), I, 424. SMITH, Ebenda (1903), II, 224. D. L. HOWARD, Ebenda (1905), II, 931; The Analyst, *30*, 261 (1905). M. H. WEBSTER u. R. C. PURSEL, Amer. Journ. Pharm., *79*, 1 (1907). H. M. GORDIN, Ebenda, p. 61. E. SCANDOLA, Boll. Soc. Med. Pavia (1910). DOTT, Pharm. Journ. (4), *39*, 120 (1914). WÖBER, Ztsch. angew. Chem., *31*, 124 (1918). — **4**) LYONS, Chem. Zentr. (1902), II, 665. — **5**) DUNSTAN u. SHORT, Pharm. Journ. (3), *14*, 290 (1883). — **6**) W. C. REYNOLDS u. R. SUTCLIFFE, Journ. Soc. Chem. Ind., *25*, 512 (1906). G. PINCHBECK, Pharm. Journ. (4), *29*, 144 (1909). — **7**) DUNSTAN u. SHORT, Ebenda (1884), p. 732. — — **8**) SHENSTONE, Ebenda (1877), p. 445. CAZENEUVE, Journ. Pharm. et Chim. (4), *28*, 189 (1878). H. BECKURTS, Arch. Pharm., *230*, 549 (1892). — **9**) GREENISH, Pharm. Journ. (1879), p. 1013. — **10**) SMITH, Just (1892), II, 407. — **11**) G. VINCI, Arch. internat. Pharm. Thér., *20*, 63 (1910). — **12**) A. F. SIEVERS, Midl. Drugg. and Pharm. Rev., *45*, 233 (1911). — **13**) BOORSMA, Chem. Zentr. (1902), II, 470; Bot. Zentr., *89*, 472 (1902). In Str. psilosperma: PETRIE, Proc. Linn. Soc. N. S.-Wales, *38*, 761 (1914). — **14**) J. P. LOTSY, Rec. trav. bot. Néerl., *2*, H. 1—2 (1905).

brina; das Holz enthält nach Greenish 0,96%, die Rinde 5,54% der Trockensubstanz an Alkaloiden. In Rinde und Holz von Str. ligustrina fand Greenish nur Brucin; im Holze war 2,26%, in der Rinde 7,38% der Trockensubstanz an diesem Alkaloid enthalten. Nach Flückiger (1) ist bei der Stammpflanze der Ignatiusbohnen, welche vielleicht S. multiflora Bth. ist, sowohl in der Rinde wie im Holze des Stammes Alkaloid vorhanden, ebenso im Samen; aber nur sehr wenig in der Wurzel, gar nicht in Blättern und Fruchtfleisch. Nach Gautret und Lautier (2) ist in den Organen der afrikanischen Str. Jeaja nur Strychnin und kein Brucin vorhanden; am meisten Alkaloid enthält die Wurzel. In den Samen von Str. Potatorum L. f. fand Beckurts (3) weder Strychnin noch Brucin. Boorsma (4) konstatierte in den Blättern und im Holze von Str. Tieuté Lesch. wohl Strychnin, aber kein Brucin. Als ganz alkaloidfrei erwiesen sich die Blätter und das Holz von Str. laurina Wall., sowie die Rinde und die Blätter von Str. monosperma Miq. Bei einer Reihe anderer Strychnos-Arten scheinen Strychnin und Brucin durch nicht näher bekannte ähnliche Basen vertreten zu werden. So dürfte nach Camphius (5) die Rinde von Str. guyanensis, nach Thoms (6) die Fruchtschale und die Rinde von Str. Dekindtiana ein mit Strychnin und Brucin nicht identisches Alkaloid enthalten; Fruchtfleisch und Samen der letzteren Art sind alkaloidfrei. Von Strychnosalkaloiden ist schließlich noch das Curarin und Curin gewisser südamerikanischer Arten zu erwähnen, welche zur Herstellung des Handels-Curare dienen. Hierbei soll nach Jobert (7) wahrscheinlich die Rinde von Str. Castelnae Wedd. in Betracht kommen. Villiers (8) behauptete, in der Wurzelrinde der Str. toxifera die Curare-Alkaloide nachgewiesen zu haben.

Die Zusammensetzung des in Wasser sehr wenig löslichen Strychnins ist $C_{21}H_{22}N_2O_2$ nach Regnault, Nicholson und Abel (9), die wässerige Lösung ist linksdrehend. Strychnin enthält kein Hydroxyl und liefert weder Alkyl- noch Säureester. Doch lassen sich drei H-Atome durch Halogen ersetzen (10). Behandlung mit SO_2 und MnO_2 liefert vier verschiedene isomere Sulfosäuren (11). Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 160—180° führt Strychnin in die isomere Base Isostrychnin über, welche eine völlig verschiedene curareartige physiologische Wirkung besitzt (12). Trockene Destillation mit Zinkstaub unter vermindertem Druck liefert Indol, Pyridin, Conicin und Chinolin (13). In der Kalischmelze liefert Strychnin Indol und Scatol (14). Mit Alkali destilliert, gibt es ein Tetrahydrochinolin, ebenso wie das Cinchonin (15). Bei der Oxydation mit

---

1) Flückiger, Arch. Pharm., *227*, 145 (1889). — 2) Gautret u. Lautier, Just (1896), II, 473. — 3) H. Beckurts, Arch. Pharm., *230*, 549 (1892). — 4) Boorsma, Med. s'Lands Plantentuin (1900). — 5) S. Camphius, Just (1899), II, 9. — 6) Thoms, Ebenda, p. 61. — 7) Jobert, Compt. rend., *86*, 121 (1878). — 8) Villiers, Journ. Pharm. et Chim. (5), *11*, 653 (1885). — 9) Regnault, Lieb. Ann., *26*, 17 (1838); *29*, 59 (1839). Nicholson u. Abel, Ebenda, *71*, 93 (1849). — 10) H. Beckurts, Arch. Pharm., *243*, 493 (1905). J. Buraczewski u. T. Kozniewski, Anzeig. Akad. Krakau (1908), p. 644; (1909), p. 333 u. 632; (1910), p. 352. R. Ciusa u. G. Scagliarini, Atti Acc. Linc. Roma (5), *19*, II, 501; I, 555; *20*, II, 201 (1911); *21*, II, 84 (1912). L. Krauze, Anzeig. Akad. Krakau (1911), A, p. 355. — 11) H. Leuchs u. W. Schneider, Ber. chem. Ges., *41*, 4393 (1908); *42*, 2681 u. 3067 (1909). Leuchs, Ebenda, *43*, 2362 (1910); *44*, 3049 (1911); *45*, 3686 (1912). — 12) A. Bacovescu u. A. Pictet, Ebenda, *38*, 2787 (1905). Ciusa u. Vecchiotti, Accad. Linc. (5), *23*, II, 480 (1914). Konstitution und physiol. Wirkung: Paderi, Arch. farm. sper., *18*, 66 (1914). — 13) Reutter de Rosemont, Schweiz. Apoth.-Ztg., *56*, 650 (1918). — 14) H. Goldschmidt, Ber. chem. Ges., *15*, 1877 (1882). C. Stoehr, Ebenda, *20*, 1108 (1887). — 15) Oechsner de Coninck, Compt. rend., *95*, 298 (1882); *99*, 1077 (1884).

Salpetersäure wird Pikrinsäure gebildet (1). Es sind also jedenfalls aromatische Gruppen vorhanden. Durch die Arbeiten von TAFEL (2) wurde erwiesen, daß ein durch alkoholisches Kali aus dem Strychnin erhältliches phenolartiges Abbauprodukt, das Strychnol von LOEBISCH und SCHOOP (3), oder TAFELS Strychninsäure, eine Iminocarbonsäure der Form $C_{20}H_{22}NO \Big\langle \begin{matrix} COOH \\ NH \end{matrix}$ ist, und Strychnin die Struktur $C_{20}H_{22}NO \Big\langle \begin{matrix} CO \\ \dot{N} \end{matrix}$ enthalten muß. Da das Dimethylstrychnin bedeutende Analogien mit dem Dimethylanilin zeigt, so meinte TAFEL, daß eine direkte Verknüpfung der Gruppe · CO · N: mit einem Benzolring anzunehmen sei. Ferner zeigte eine von TAFEL dargestellte Nitroso-Isostrychninsäure $NO \cdot C_{20}H_{21}NO \Big\langle \begin{matrix} COOH \\ NH \end{matrix}$ vielfache Ähnlichkeiten mit Nitrosoderivaten von Tetrahydrochinolinen. Es soll das durch Nitrierung von Strychnin erhältliche Dinitrostrychnol nichts anderes als Dinitrodioxychinolin sein. TAFEL nahm daher an, daß im Strychnin die Gruppe · CO · N: in ringförmiger piperidonartiger Bindung mit einem Chinolinring verknüpft sei. Auch KÖNIGS (4) hat auf die Analogien zwischen dem Anhydrid der Tetrahydro-α-Chinolylcarbonsäure mit dem Strychnin hingewiesen. Im Anschluß an diese Feststellungen finden PERKIN jun. und ROBINSON (5), daß der Kern des Strychnins aus einem Chinolin- und einem Carbazolkomplex bestehen dürfte, wobei der N der Chinolingruppe wegen der Bildung der Strychninsäure säureamidartig gebunden ist und der N der Carbazolgruppe tertiärer Natur ist.

N
CO N
CH_2

Die Oxydation von Strychnin mit Permanganat in Acetonlösung hat zu Ketosäuren geführt: Strychninonsäure und Brucinonsäure (6).

Das Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4$ enthält in seiner Formel um zwei Methoxyle mehr als Strychnin. Es hat schon SHENSTONE (7) darauf hingewiesen, daß es ein Dimethoxylstrychnin sein müsse, was durch die Sicherstellung zweier OCH_3-Gruppen im Brucin durch ZEISEL (8) später bestätigt worden

1) SHENSTONE, Chem. News, *51*, 47 (1885). — 2) J. TAFEL, Ber. chem. Ges., *23*, 2738 (1890); *26*, 333; *34*, 3291 (1901); Lieb. Ann., *264*, 37 (1891); *268*, 231; *301*, 336. N. MOUFANG u. TAFEL, Ebenda, *304*, 49 (1899). — 3) LOEBISCH u. SCHOOP, Monatsh. Chem., *7*, 75 (1886). — 4) W. KÖNIGS, Ber. chem. Ges., *33*, 225 (1900). — 5) W. H. PERKIN jun. u. R. ROBINSON, Journ. Chem. Soc., *97*, 305 (1910). Zur Strychninkonstitution auch R. CIUSA u. G. SCAGLIARINI, Gazz. chim. ital., *43*, II, 59 (1913). — 6) H. LEUCHS, Ber. chem. Ges., *41*, 1711 (1908); *42*, 770 (1909); Ebenda 2494, 3703; *45*, 201 (1912); *46*, 3693 (1913); Ebenda 3917; *47*, 370 (1914). LEUCHS u. SCHWAEBEL, Ber. chem. Ges., *47*, 1552 (1914); *48*, 1009 (1915); *51*, 1375 (1918); *52*, 1443 u. 1583 (1919); Ebenda, 2195 u. 2204. Über Oxydation ferner: G. MOSSLER, Monatsh. Chem., *31*, 329 (1910). J. BURACZEWSKI u. ZBIJEWSKI, Anzeig. Akad. Krakau (1911), p. 464. A. PICTET u. M. MATTISSON, Ber. chem. Ges., *38*, 2782 (1905). Tetrahydrostrychnin: H. LEUCHS, Ebenda, *47*, 536 (1914). — 7) SHENSTONE, Ber. chem. Ges., *17*, 2740 (1884); Journ. Chem. Soc., *43*, 101 (1883). Methylierung von Brucin: G. MOSSLER, Monatsh. Chem., *33*, 19 (1912). Bis-Apomethylbrucin: H. LEUCHS u. R. ANDERSON, Ber. chem. Ges., *44*, 3040 (1911). — 8) ZEISEL, Monatsh. Chem., *6*, 995 (1885). MOUFANG u. TAFEL, Lieb. Ann., *304*,

ist. Die von SONNENSCHEIN (1) einst ausgesprochene Meinung, daß Brucin bei der Behandlung mit Salpetersäure Strychnin gäbe, ist durch unreine strychninhaltige Brucinpräparate verschuldet worden, und längst widerlegt. LEUCHS (2) stellte im Verlaufe des oxydativen Abbaues von Brucin eine neue Base $C_{18}H_{20}N_2O_5$, das Curbin, dar.

Brucin und Strychnin geben eine Reihe bekannter schöner Farbenreaktionen, die zur Auffindung kleiner Mengen dieser Alkaloide verwendet werden können. Eine der empfindlichsten Strychninproben ist die, allerdings mit anderen Alkaloiden und sonstigen organischen Stoffen ebenfalls zu erhaltende Violettfärbung mit dem WENTZELschen Reagens: 1 Teil $KMnO_4$, 200 H_2SO_4 (3). Vanadinschwefelsäure gibt eine rote Strychninreaktion, nach MANDELIN (4); Phenolcyankali und Ferricyankali erzeugt Violettfärbung: DAVY (5); Cersulfat und Schwefelsäure gibt Blaufärbung (6). Mit HNO_3 und etwas Kaliumchlorat entsteht bei Strychningegenwart beim Erwärmen eine Rotfärbung: BLOXAM (7). Die Reaktion von MALAQUIN (8) beruht nach DENIGÈS (9) auf der Bildung von Tetrahydrostrychnin bei der Behandlung der Probe mit Zink und Mineralsäure. Man wendet am besten ein vorher mit HNO_3 gewachsenes Zink an, fügt HCl hinzu und erwärmt; sodann schichtet man konzentrierte Schwefelsäure unter die Probe: es erscheint nun ein rotgefärbter Ring. Strychnin ist mit Kaliumferrocyanid in saurer Lösung bei geringem Überschuß fällbar, während Chinin erst bei großem Überschuß ausfällt (10).

Brucin gibt die bekannte Rotfärbung mit konzentrierter Salpetersäure oder salpetriger Säure, ebenso auch mit anderen oxydierenden Stoffen, wie Mercuronitrat (11), Chromsäuregemisch (12). Nach LEUCHS (13) erfolgt bei dieser Reaktion eine Chinongruppierung aus den beiden Methoxylgruppen. Rotfärbung erfolgt ferner mit Zinnchlorür (14), Selensäure und Salpetersäure (15).

Die Physiologie der Strychnosbasen ist noch wenig erforscht. LINDT bemühte sich zuerst die Lokalisation der Alkaloide im Nux Vomica-Samen ausfindig zu machen, doch war seine Ansicht, daß die Zellmembranen alkaloidhaltig seien, unzutreffend, indem die Untersuchungen von GEROCK und SKIPPARI (16), sowie von TUNMANN (17) ergeben haben, daß der Endospermzellinhalt Sitz der Alkaloide ist, und die letzteren in dem Fett gelöst vorkommen. Auch die Samenschale ist alkaloidhaltig, und so geht durch Verlust derselben bei der Keimung etwa $^1/_5$ der Gesamtalkaloide verloren.

---

24 (1899). Bromcyaneinwirkung u. Isomerisierung: G. MOSSLER, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., *47*, 417 (1909).

1) SONNENSCHEIN, Ber. chem. Ges., *8*, 212 (1875). Widerlegung: COWNLEY, Pharm. Journ. (1876), p. 841. SHENSTONE, Ebenda (1877), p. 652; (1878), p. 154. — 2) H. LEUCHS u. GEO PEIRCE, Ber. chem. Ges., *45*, 2653 (1912). — 3) GUÉRIN, Journ. Pharm. et Chim. (6), *17*, 553 (1903). — 4) MANDELIN, Arch. Pharm., *221*, 606 (1883). — 5) N. DAVY, Just (1884), I, 122. — 6) SONNENSCHEIN, Ber. chem. Ges., *3*, 631 (1870). — 7) BLOXAM, Chem. News, *55*, 155 (1887). C. REICHARD, Chem.-Ztg., *28*, 977 (1904). — 8) MALAQUIN, Journ. Pharm. et Chim. (6), *30*, 546 (1909). — 9) G. DENIGÈS, Bull. Soc. Chim. (4), *9*, 537, 542, 544 (1911). BECKURTS, Jahresber. (1903), p. 217. Tetrahydrostrychnin: H. LEUCHS, Ber. chem. Ges., *47*, 536 (1914). — 10) CH. SIMMONDS, The Analyst, *39*, 81 (1914). — 11) FLÜCKIGER, Arch. Pharm., *203*, 403 (1875). — 12) DRAGGENDORFF, Ebenda, *212*, 209 (1878). — 13) H. LEUCHS u. R. ANDERSON, Ber. chem. Ges., *44*, 2136 (1911). D. B. DOTT, Pharm. Journ., *89*, 144, 171 (1912). — 14) DRYER, Chem. News, *48*, 157 (1884). — 15) LINDT, Ztsch. wiss. Mikrosk., *1*, 237 (1884). — 16) J. E. GEROCK u. F. J. SKIPPARI, Arch. Pharm., *230*, 555 (1892). — 17) O. TUNMANN, Arch. Pharm. (1910), p. 644.

Während der Keimung geht nach TUNMANN Brucin in Strychnin über. Die Brucinbildung in der Keimpflanze erfolgt unabhängig von Licht und Chlorophyll. Die übrigen Organe der Strychnosarten sind hinsichtlich der Physiologie der Alkaloide noch kaum untersucht; LOTSY erwähnte nur in gelegentlichen Bemerkungen, daß die den Cinchonabasen eigenen Verhältnisse auch hinsichtlich der Bildung der Strychnosbasen in den Laubblättern Geltung haben dürften.

Mit den Curare-Alkaloiden beschäftigten sich bereits ROULIN und BOUSSINGAULT, HUMBOLDT, dann PELLETIER und PETROZ (**1**), in neuerer Zeit TH. SACHS (**2**); doch haben erst die Arbeiten von R. BOEHM (**3**) die Kenntnisse von diesen Basen erheblicher gefördert. BOEHM fand in dem in Bambusröhren verpackten Handelscurare zwei Alkaloide, das Curin, krystallisierbar, von der Zusammensetzung $C_{18}H_{19}NO_3$, in dem wahrscheinlich ein methoxylierter Chinolinkern anzunehmen ist, und das Tubocurarin $C_{19}H_{21}NO_4$, das vielleicht ein Oxydationsprodukt der Methylammoniumbase des Curins darstellt. Das Alkaloid des in Flaschenkürbissen verpackten Handelscurare, welches hauptsächlich aus Str. toxifera Bth. gewonnen wird, nennt BOEHM Curarin; dasselbe wurde nur amorph erhalten und entspricht der Zusammensetzung $C_{19}H_{26}N_2O$. Das Topfcurare des Handels endlich, als dessen Stammpflanze Str. Castelnaei Wedd. angesehen wird, enthält nach BOEHM drei Alkaloide: das krystallisierbare Protocurin $C_{20}H_{23}NO_3$, das Protocuridin, Krystalle von der Zusammensetzung $C_{19}H_{20}NO_3$, und das amorphe Protocurarin $C_{19}H_{15}NO_2$. Im Korkgewebe von Curarerinden fand BOEHM bloß Curin und Curarin.

Von den übrigen Loganiaceenalkaloiden sind nur die Basen aus dem Wurzelstock des Gelsemium sempervirens etwas näher untersucht. Man unterschied ein krystallisierbares Gelsemin, nach MOORE (**4**) von der Zusammensetzung $C_{20}H_{22}N_2O_2$, F 178°, ist durch $KMnO_4$ sehr leicht oxydabel, hingegen gegen KOH sehr beständig, enthält kein OCH_3 oder OC_2H_5. Nach GÖLDNER (**5**) ist darin ein Chinolinkern anzunehmen, und auch die physiologische Wirkung ist strychninähnlich. SAYRE (**6**) unterscheidet außerdem noch zwei nicht krystallisierbare Gelsemiumalkaloide, das Gelseminin und das Sempervirin oder Gelsemoidin. Nach diesem Autor ist der Stamm der Pflanze alkaloidfrei, das Rhizom enthält 0,2%, die Wurzel 0,17% Alkaloide. Gar nicht näher gekannt sind die Alkaloide von Potalia amara Aubl. (HECKEL und HALLER) (**7**), sowie die von BOORSMA (**8**) gefundenen Alkaloide der Spigelia anthelmia L.: das amorphe und sehr toxische Spigeliin, sowie die Alkaloide verschiedener Fagraea-Arten. Fraglich ist es ob in Anthocleista Vogelii Strychnin vorkommt (**9**).

---

1) ROULIN u. BOUSSINGAULT, HUMBOLDT, Ann. Chim. et Phys. (2), *39*, 24 (1828). J. PELLETIER u. H. PETROZ, Ebenda, *40*, 213 (1829). — **2**) TH. SACHS, Lieb. Ann., *191*, 254 (1877). — **3**) R. BOEHM, Sitz.ber. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig, *22*, 201 (1895); *24*, 1 (1897); Arch. Pharm., *235*, 660 (1898). Darstellung von Curarin in kleinen Mengen: Pflüg. Arch., *136*, 203 (1910). — **4**) CH. W. MOORE, Journ. Chem. Soc., *97*, 2223 (1910); *99*, 1231 (1911). Reaktionen: L. E. SAYRE, Pharm. Journ. (4), *32*, 242 (1911). Frühere Lit.: WORMLEY, Jahresber. Chem. (1870), p. 884. ROBBINS, Ber. chem. Ges., *9*, 1182 (1876). DRAGGENDORFF, Arch. Pharm., *212*, 202 (1878). SONNENSCHEIN, Ber. chem. Ges., *9*, 1182 (1876). GERRARD, Pharm. Journ. (3), *13*, 641 (1883). THOMPSON, Ebenda (1887), p. 805. GOELDNER u. SPIEGEL, Apoth.-Ztg., *10*, 113 (1895). L. SPIEGEL, Ber. chem. Ges., *26*, 1054 (1893). CUSHNY, Ebenda, p. 1725. D. BRANDIS, Pharm. Journ. (1903), p. 868. — **5**) GÖLDNER, Ber. pharm. Ges., *5*, 330 (1896). — **6**) S. E. SAYRE, Midl. Drugg. and Pharm. Rev., *45*, 439 (1911); Just (1897), II, 47; Journ. Amer. Pharm. Assoc., *3*, 314 (1914). CHILLINGSWORTH, Ebenda, p. 315. — **7**) HECKEL u. HALLER, Journ. Pharm. et Chim. (4), *24*, 247 (1876). — **8**) BOORSMA, Med. s'Lands Plantentuin (1900). — **9**) JUNGNER, zit. Ber. bot. Ges., *23*, 171 (1905).

B. Alkaloide der Rubiaceen.

Am gründlichsten sind die Alkaloide der Gattungen Cinchona, Ladenbergia und Remija erforscht, die „Chinabasen", wozu das wertvolle Chinin und seine ähnlich wirkenden Verwandten zählen. Schon FOURCROY und SEGUIN (1) verdanken wir aufschlußreiche Arbeiten über die stark alkaloidhaltigen Rinden dieser Pflanzen, denen sich 1820 die Auffindung des Cinchonins und Chinins in jenen Rinden durch PELLETIER und CAVENTOU (2) anreihte. In der Folge waren es vor allem die zahlreichen nebeneinander vorkommenden Basen in den Rinden der genannten Rubiaceengattungen, welche das Interesse der Chemiker festhielten, zumal der Alkaloidgehalt dieser Teile ein selten hoher ist, und in guten Handelschinarinden mindestens 5% beträgt, ja bis zu 12% in kultivierten Cinchonarinden ansteigen kann. Das verschiedenartig zusammengesetzte Gemenge dieser Alkaloide in den einzelnen Rindensorten aufzuklären, war eine schwierige Aufgabe, an deren Lösung sich viele Forscher beteiligten, von denen in erster Linie O. HESSE, SKRAUP, ARNAUD namhaft zu machen sind. Die meisten Chinabasen krystallisieren gut. Doch machte schon SERTUERNER (3) auf die Existenz „amorpher Chinabasen" aufmerksam und man fand in neuerer Zeit (DE VRIJ) (4), daß diese amorphen Basen besonders in den jungen Zweigen als Begleiter der krystallisierbaren Alkaloide auftreten; in den Blättern von Cinchona scheinen sie ausschließlich vorzukommen. Chemisch sind diese Alkaloide fast gar nicht untersucht. Um ihre physiologische Kenntnis hat sich LOTSY (5) verdient gemacht.

Von den krystallisierbaren Alkaloiden älterer Ast- und Stammrinden kennt man über 20, die in verschiedener Gruppierung bei den einzelnen Cinchona-Arten und -Rassen vorkommen. In kurzer Übersicht handelt es sich um

Basen der Zusammensetzung $C_{19}H_{21}N_2(OH)$: Cinchonin und Cinchonidin.
$C_{19}H_{24}N_2O$: Cinchotin, Cinchamidin, Cinchonamin.
$C_{19}H_{20}N_2(OH)_2$: Cuprein.
$C_{19}H_{24}N_2O_2$: Chinamin, Conchinamin.
$C_{19}H_{26}N_2(OH)(OCH_3)$: Chinin, Chinidin.
$C_{20}H_{26}N_2O_2$: Hydrochinin und Hydrochinidin.
$C_{22}H_{26}N_2O_4$: Chairamin, Chairamidin, Conchairamidin, Conchairamin.
$C_{23}H_{26}N_2O_4$: Aricin, Cusconin, Concusconin.

Andere Chinaalkaloide: Homochinin $C_{39}H_{46}N_4O_4$
Diconchinin $C_{40}H_{46}N_4O_3$
Javanin u. a.

---

1) FOURCROY, Ann. de Chim., *48*, 65 (1804). SÉGUIN, Ebenda, *91*, 273 (1814). — 2) PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. Chim. et Phys. (2), *15*, 289, 337 (1820); Schweigg. Journ., *32*, 413 (1821); *33*, 62 (1821). BADOLLIER, Ann. Chim. et Phys. (2), *17*, 273 (1821). ROBIQUET, Ebenda, p. 316. CALLAUD, PELLETIER, Berzelius Jahresber., *3*, 172 (1824). BAUP, Ann. Chim. et Phys. (2), *27*, 323 (1824). STOLTZE, Schweigg. Journ., *43*, 457 (1825). HENRY f. u. PLISSON, Ann. Chim. et Phys. (2), *35*, 165 (1827). Historisches: E. GOLDSMITH, Journ. Franklin Instit., *167*, 90 (1909). — 3) SERTUERNER, vgl. HENRY u. DELONDRE, Schweigg. Journ., *60*, 242 (1830). — 4) J. E. DE VRIJ, Chem. Zentr. (1896), I, 1076. — 5) J. P. LOTSY, Mededeel. uit s'Lands Plantentuin, *36*, Physiolog. Proeven genomen met Cinchona succirubra, I. Stuck: Waar wordt het Alkaloid gevormd. Batavia 1899.

Einige dieser Alkaloide sind in ihrer Konstitution durch die eifrige Bearbeitung ihrer interessanten Abbauprodukte durch WEIDEL und SKRAUP, KÖNIGS, MILLER und ROHDE, RABE sowie anderer Chemiker gänzlich oder nahezu ganz aufgeklärt. Die Mehrzahl harrt jedoch noch genauerer Studien (1).

Das Cinchonin, eine der bestgekannten Basen und ein in den meisten Cinchona-, Ladenbergia- und Remijarinden verbreitetes Alkaloid, wurde schon 1842 durch GERHARDT (2) als Chinolinderivat erkannt, indem er daraus durch Kalieinwirkung Chinolin darstellte, was späterhin mehrmals bestätigt wurde. KÖNIGS (3) fand, daß es bei der Chromsäureoxydation γ-Chinolincarbonsäure oder Cinchoninsäure liefert. Danach hatte man anzunehmen, daß das Cinchonin aus einem Chinolinring mit γ-ständiger Seitenkette bestehe; in der letzteren ergab sich das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe:

$$C_{10}H_{15}N(OH)$$

N

Diese Seitenkette, die „zweite Hälfte des Cinchonins", wurde sodann durch SKRAUPS (4) Studien über die daraus ableitbare Cincholoiponsäure $NH<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\text{———} \\ CH_2\cdot CH(COOH)\end{matrix}>C<\begin{matrix}H \\ CH_2\cdot COOH\end{matrix}$ und Loiponsäure $NH<\begin{matrix}CH_2\text{————}CH_2 \\ CH_2\cdot CH(COOH)\end{matrix}>C<\begin{matrix}H \\ COOH\end{matrix}$ sowie durch die Darstellung des Merochinens $NH<\begin{matrix}CH_2\text{————}CH_2 \\ CH_2\cdot CH(CH:CH_2)\end{matrix}>C<\begin{matrix}H \\ CH_2\cdot COOH\end{matrix}$ durch KÖNIGS (5) verständlicher. Cinchonin enthält somit einen Piperidinring, und, da es zwei Atome Halogen addiert (6), eine ungesättigte Seitenkette. Die zahlreichen Untersuchungen über die Konstitution der Base (7), unter denen besonders die Entdeckung von P. RABE (8) erwähnt werden muß, daß bei der Chromsäureoxydation aus Cinchonin ein Keton entsteht, zeigten, daß das Cinchonin eine sekundäre Alkoholgruppe enthalten muß.

---

1) Identifizierung der Cinchonabasen durch opt.-krystallograph. Messungen: WHERRY u. YANOVSKY, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 1063, 1955 (1918). Nachweis von Nebenalkaloiden in Chininsalzen: KOLTHOFF, Pharm. Weekbl., *56*, 451 (1919). — 2) GERHARD, Lieb. Ann., *44*, 279 (1842). Später BUTLEROW u. WISCHEGRADSKY, Ber. chem. Ges., 11, 1253 (1878). OECHSNER DE CONINCK, Compt. rend., *94*, 87 (1882). — 3) KÖNIGS, Ber. chem. Ges., *12*, 97 (1879); Lieb. Ann., *347*, 143 (1906). J. BREDT, Ber. chem. Ges., *45*, 3803 (1912). Cinchoninsäuresynthese: W. BORSCHE, Ebenda, *42*, 4072 (1909). — 4) ZD. SKRAUP, Monatsh. Chem., *7*, 517; *9*, 783; *10*, 39, 220; *16*, 159; *17*, 365 (1896); Ber. chem. Ges., *28*, 12. P. RABE, Ebenda, *40*, 2013 (1907). A. WOHL u. LOSANITSCH, Ebenda, 4698 (1907). — 5) W. KÖNIGS, Ber. chem. Ges., *27*, 900, 1501; *28*, 1986, 3143, 3148; *30*, 1326, 1332; *31*, 2358; Lieb. Ann., *347*, 143 (1906). P. RABE u. K. RITTER, Ber. chem. Ges., *38*, 2770 (1905). — 6) Halogenderivate: KOZNIEWSKI, Anzeig. Akad. Krakau (1909), p. 734. BURACZEWSKI, Ebenda. ROHDE u. MEISSNER, Ber. chem. Ges., *47*, 1517 (1914). — 7) W. v. MILLER u. ROHDE, Ebenda, *27*, 1187, 1279; *28*, 1056 (1895); *33*, 3214 (1900). SKRAUP, Monatsh. Chem., *21*, 879 (1901); *24*, 291 (1903). — 8) P. RABE, Lieb. Ann., *364*, 330 (1909); *365*, 353, 366 (1909); *373*, 85 (1910). HNO_3-Einwirkung: RABE u. ACKERMANN, Ber. chem. Ges., *40*, 2016 (1907). Chlor u. NH_3: E. COMANDUCCI, Acc. Sci. Fis. Napoli (1910). Halogenderivate: E. LÉGER, Compt. rend., *166*, 76, 255 (1918); Ebenda, 469, 903; Bull. Soc. Chim. (4), *23*, 133, 240, 328 (1918); Compt. rend., *168*, 404 (1919).

Die Konstitution des Cinchonins ist im weiteren mit Sicherheit in der folgenden Formel (**1**) wiedergegeben:

$$\begin{array}{ccccc} CH_2{:}CH\cdot & CH & \cdot\ CH & \cdot & CH_2 \\ & | & CH_2 & & | \\ & | & CH_2 & & | \\ & CH_2\cdot & N & \cdot & CH \\ & & & & CHOH \\ & & & & \text{(Chinolinrest, N)} \end{array}$$

Der im Merochinen vorhandene Komplex, der auch in der Form

$$\begin{array}{ccccc} CH_2{:}CH\cdot & CH & \cdot\ CH & \cdot & CH_2 \\ & | & CH_2 & & | \\ & | & CH_2 & & | \\ & CH_2\cdot & NH & & COOH \end{array}$$

geschrieben werden kann, ist dasselbe bicyclische System mit „Brückenbindung“. Auf die merkwürdige Umlagerung des Cinchonins bei längerem Kochen mit verdünnter Essigsäure oder bei Behandlung der Halogenalkylderivate beim Erwärmen mit Alkali: Bildung von Cinchotoxin, kann nur kurz hingewiesen werden (**2**). Diese Reaktion bildet einen interessanten Fall von Katalyse durch sehr schwache Säuren.

Vom Cinchonin sind zwei wichtige andere Chinabasen abzuleiten, das Cuprein oder p-Oxycinchonin, und ein Methoxylderivat, das Chinin. Das in allen Chinarinden als Begleiter des Chinins vorkommende Cinchonidin, welches WINCKLER sowie PASTEUR zuerst näher kennen lehrten (**3**), ist ein Isomeres des Cinchonins. Man kann es durch Kochen mit Alkali und Amylalkohol in Cinchonin überführen (**4**).

Das Cinchotin ist ein durch seine größere Widerstandsfähigkeit gegen Permanganat vom Cinchonin abtrennbares Alkaloid, welches nativ in der Rinde von Cinchona-Arten und von Remija Purdieana Wedd. gefunden wird (**5**). Man darf es als eine dem Cinchonin entsprechende ge-

---

1) P. RABE, Ber. chem. Ges., *41*, 62 (1908). Partielle Synthese: Lieb. Ann., *382*, 365 (1911); Ber. chem. Ges., *45*, 2163 (1912); Verh. Naturf. Ges. (1913), II, *1*, 293. Ferner RABE u. BÖTTCHER, Ber. chem. Ges., *50*, 127 (1917). HEIDELBERGER u. JACOBS, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 817 (1919); ebenda 2090, 2131. RABE, Ber. chem. Ges., *49*, 2753 (1916); *50*, 144 (1917); *51*, 466 (1918). KAUFMANN u. HAENSLER, Ebenda, *50*, 702 (1917). — **2**) MILLER u. ROHDE, Ebenda, *27*, 1187, 1279 (1894); *28*, 1056 (1895); *33*, 3214 (1900). P. RABE, Lieb. Ann., *350*, 180 (1906). E. COMANDUCCI, Rend. Acc. Sci. Fis. Napoli, 1909, 1910. G. ROHDE u. A. ANTONAZ, Ber. chem. Ges., *40*, 2329 (1907). RABE, Ebenda, *44*, 2088 (1911); *45*, 2163 (1912). H. C. BIDDLE, Ebenda, 526 (1912); Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 500 (1912); *35*, 418 (1913). A. KAUFMANN u. M. HUBER, Ebenda, *36*, 2913 (1913). BIDDLE, Ebenda, *37*, 2065, 2082, 2088 (1915); *38*, 901 (1916). RABE, Ber. chem. Ges., *51*, 1360 (1918). — **3**) WINCKLER, Repert. Pharm., *85*, 392 (1848). L. PASTEUR, Pogg. Ann., *90*, 498 (1853). — **4**) KÖNIGS u. HUSMANN, Ber. chem. Ges., *29*, 2185 (1896). Umlagerung: M. PFANNL, Monatsh. Chem., *32*, 241. F. PANETH, Ebenda, 257 (1911). Isomerie: LÉGER, Compt. rend., *169*, 67 (1919); Bull. Soc. Chim. (4), *25*, 260 (1919); ebenda 571; *27*, 58 (1920); Compt. rend., *169*, 797 (1919). Reaktionen: C. REICHARD, Pharm.-Ztg., *50*, 877 (1905). — **5**) CAVENTOU u. WILLM, Lieb. Ann., Suppl.-Bd. VII, p. 247 (1870). HESSE, Ebenda, *300*, 42. SKRAUP, Ber. chem. Ges., *11*, 1516 (1878). C. FORST u. CHR. BÖHRINGER, Ebenda, *14*, 436, 1266 (1881); *15*, 519 (1882).

sättigte Base ansehen, welche in der Seitenkette statt der Vinylgruppe eine Äthylgruppe trägt (1).

Die Isomeren dieser Base, das Cinchamidin oder Hydrocinchonidin von HESSE (2), sowie das von ARNAUD (3) aus der Rinde von Ladenbergia pedunculata K. Schum. dargestellte, durch sein schwerlösliches Nitrat ausgezeichnete Cinchonamin sind hinsichtlich ihrer Beziehungen zu den übrigen Chinaalkaloiden noch nicht erforscht.

Das Cuprein ist ein Cinchoninderivat, welches im Chinolinkern an derselben Stelle ein Phenol-OH trägt, an der im Chinin eine Methoxylgruppe steht. Wie PAUL und COWNLEY (4) zeigten, findet es sich als Chininverbindung in der Rinde von Ladenbergia pedunculata. HESSE (5) hatte diese Verbindung früher als „Homocinchonin" beschrieben. GRIMAUX (6) und dessen Mitarbeiter haben gezeigt, daß ein OH mit Phenolcharakter darin anzunehmen ist, das augenscheinlich in Para-Stellung im Chinolinring steht.

```
H2C:CH · CH · CH · CH2              H2C:CH · CH · CH · CH2
         |    ·    |                         |    ·    |
         |   CH2   |                         |   CH2   |
         |    ·    |                         |    ·    |
         |   CH2   |                         |   CH2   |
         |    ·    |                         |    ·    |
        CH2 · N · CH                        CH2 · N · CH
                   |                                   |
                  CHOH                                CHOH
                   |                                   |
      OH/\/\                           OCH3/\/\
        | | |                              | | |
        \/\/                               \/\/
           N                                  N
      Cuprein                              Chinin
```

Auch ergab sich die Natur des Chinins als Methoxylderivat des Cupreins. Cuprein gibt wie Chinin die smaragdgrüne Färbung mit Chlor und NH_3 („Thalleiochinprobe") (7). Seine Salzlösungen zeigen jedoch keine Fluoreszenz.

Die beiden um 2 H mehr als Cuprein enthaltenden isomeren Basen Chinamin und Conchinamin sind in ihrer Konstitution noch nicht aufgeklärt. Sie scheinen vielleicht hydrierte Cupreinderivate. In Cinchonarinden sind beide Basen verbreitet (8).

Das wichtige Chinin bildet sehr häufig das Hauptalkaloid bei älteren Cinchonarinden, auch bei der „China cuprea" von Ladenbergia

---

1) Vgl. FREUND u. BREDENBERG, Lieb. Ann., *407*, 43 (1914). — 2) O. HESSE, Ber. chem. Ges., *14*, 1683 (1881); Lieb. Ann., *214*, 1. — 3) ARNAUD, Compt. rend., *93*, 593 (1881); *98*, 1488 (1884); *97*, 174 (1883). ELLRAM, Chem. Zentr. (1896), II, 182. B. F. HOWARD u. F. PERRY, Journ. Soc. Chem. Ind., *24*, 1281 (1905). HOWARD u. O. CHICK, Ebenda, *28*, 53 (1909). — 4) PAUL u. COWNLEY, Pharm. Journ., (3), *15*, 221, 401 (1881). HOWARD u. HODGKIN, Journ. Chem. Soc., *41*, 66 (1882). — 5) HESSE, Ber. chem. Ges., *15*, 854 (1882); Lieb. Ann., *225*, 95 (1884); *226*, 240 (1884); *230*, 55 (1885). — 6) GRIMAUX u. ARNAUD, Compt. rend., *112*, 766 u. 1364; *114*, 548, 672 (1891). GRIMAUX, LABORDE u. BOURU, Ebenda, *118*, 1303 (1894). Vgl. ferner zur Chemie des Cupreins: KARRER, Ber. chem. Ges., *49*, 1644 (1916). GIEMSA u. HALBERKANN, Ebenda, *51*, 1325 (1918); *52*, 906 (1919). — 7) Reaktionen: G. DENIGÈS, Compt. rend., *151*, 1354 (1910). — 8) OUDEMANS, Lieb. Ann., *197*, 48 (1879). HESSE, Ebenda, *199*, 133 (1879); *207*, 288 (1881). OUDEMANS, Ebenda, *209*, 38 (1881). HESSE, Ebenda, p. 62; Ber. chem. Ges., *5*, 265 (1872).

pedunculata. Es ist durch eine Reihe merkwürdiger chemischer und physiologischer Eigenschaften ausgezeichnet. Seine Salzlösungen fluoreszieren sehr stark blau. Zugabe von Aldehyd verstärkt die Fluoreszenz bedeutend (1). Über Einfluß von Lösungsmittel, Substitution usw. auf die Fluoreszenz hat RABE (2) Untersuchungen angestellt. Die Löslichkeit der Chininsalze im Vergleiche zu anderen Chinabasen findet sich von SCHAEFER (3) tabellarisch zusammengestellt. Am besten löslich ist das Bisulfoguajacolsäuresalz von Chinin (1 Teil löslich in 0,5 Teilen Wasser von 25°), im Vergleiche zu Cinchonin (1 Teil in 8800 Teilen Wasser löslich). Das Jodsulfat des Chinins ist der durch sein äußerst starkes Polarisationsvermögen bekannte Herapathit. Man stellt diese Verbindung nach CHRISTENSEN am besten dar durch Auflösen von 1 Teil Jod in 1 Teil 50% HJ, 0,8 Teile H_2SO_4 und 50 Teile 70%igem Alkohol; man versetzt die alkoholische Chininlösung mit einigen Tropfen bis 1 ccm dieses Reagenses, worauf sich die Verbindung $4\ C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3\ H_2SO_4 \cdot 2\ HJ \cdot J_4$ abscheidet (4). Chininsulfat zeigt Aufleuchten bei Erhitzen auf 100—180° und beim Wiederabkühlen (5). Die Chininsalze lassen sich aus ihrer Lösung durch Zusatz von Ammoniumsalzen in Doppelsalze überführen und ausscheiden (6). Mit Ammoniak und Halogenen gibt Chinin sowie dessen Salze die schöne grüne als Thalleiochinprobe bekannte Farbenreaktion. Der grüne Farbstoff ist nach CHRISTENSEN eine lockere Ammoniakverbindung des 5,6-Diketocinchoninoxychlorids (7). FÜHNER (8) fand, daß diese Reaktion den Para-Oxyderivaten des Chinolins eigen ist. LA WALL (9) empfiehlt 0,5 g Kaliumbromat in 10 ccm verdünntem HBr gelöst, und auf 100 ccm mit Wasser aufgefüllt als Reagens zu verwenden. 5—10 Tropfen davon werden zusammen mit 10 Tropfen starken NH_3 verwendet.

Chinin schmeckt intensiv bitter; es ist ein äußerst starkes Plasmagift (10) und durch seine lähmende Wirkung auf das „Wärmezentrum" des Säugetiergehirns ausgezeichnet. Seine wichtigsten Anwendungen sind die als Antipyreticum und die als Prophylacticum gegen die Malariainfektion. Chinin ist eine zweisäurige und bitertiäre Base, welche eine OH- und eine OCH_3-Gruppe besitzt. Es spaltet mit HCl auf 140° erhitzt Chlormethyl ab und liefert das mit Cuprein isomere Apochinin, welches auch aus dem Cuprein erhalten werden kann. Die Methoxylgruppe ist im Chinolinring in Parastellung vorhanden.

---

1) G. DENIGÈS, Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, *49*, 385 (1911); Journ. Pharm. Chim. (6), *17*, 505 (1903), wendet vorteilhaft Magnesiumlicht an. — 2) P. RABE u. O. MARSCHALL, Lieb. Ann., *382*, 360 (1911). Fluoreszenz bei synthet. Verwandten: AD. KAUFMANN, Ber. chem. Ges., *46*, 1823 (1913). — 3) GEO. L. SCHAEFER, Amer. Journ. Pharm., *82*, 175 (1910). Vgl. auch. TARUGI, Gazz. chim. ital., *44*, I, 131 (1914). — 4) E. HÖST MADSEN, Ber. pharm. Ges., *16*, 442 (1906). Bei Euchinin keine Herapathitbildung: ASTRUC u. L. COURTIN, Journ. Pharm. Chim. (7), *3*, 292 (1911). — 5) A. KALÄHNE, Physik. Ztsch., *6*, 778 (1905). — 6) P. GUIGUES, Journ. Pharm. et Chim., *22*, 303 (1905). Drehungsvermögen von Chininchlorhydrat: ANDRÉ u. LEULIER, Ebenda (7), *2*, 22 (1910). Krystallwassergehalt: GEO. L. SCHAEFER, Orig. Com. 8th Internat. Congr. Appl. Chem., *17*, 75 (1912). — 7) A. CHRISTENSEN, Ber. dtsch. pharm. Ges., *26*, 249 (1916). Die Reaktion kann man auch mit Bromwasser, statt Cl anstellen; vgl. SALOMON, Ebenda, *28*, 273 (1918). — 8) H. FÜHNER, Ber. chem. Ges., *38*, 2713 (1905). — 9) CH. H. LA WALL, Amer. Journ. Pharm., *84*, 484 (1912). Vgl. auch G. VULPIUS, Pharm. Zentr.Halle (1886), p. 280. HYDE, Chem. Zentr. (1897), I, 1074. POLLACCI, Pharm. Post, *31*, 509 (1898). E. LÉGER, Journ. Pharm. et Chim. (6), *19*, 281 u. 434 (1904). J. ABENSOUR, Ebenda (6), *26*, 25 (1907). J. VONDRASEK, Pharm. Post, *41*, 605 (1908). E. COMANDUCCI, Chem. Zentr., 1911, I, 325. BAMBERGER, Pharm. Zentr.Halle, *61*, 257 (1920). Chininreaktionen: C. REICHARD, Pharm.-Ztg., *50*, 430 (1905). — 10) Konstitution und Wirkung der Chininbasen: HORSTERS, Naturwiss., *2*, 554 (1914).

Chininsulfat mit dem gleichen Volum Chlorwasser und Ferrocyankaliumlösung (die heiß gesättigt hergestellt ist, und nach dem Abkühlen mit konzentriertem Ammoniumcarbonat bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt wurde) zusammengebracht, läßt eine Rotfärbung erkennen, welche später in Grün umschlägt (VOGEL) (**1**). Mit H_2O_2 und $CuSO_4$ gekocht gibt Chinin, ähnlich wie Aloin, eine Rotfärbung, die in Blau übergeht (**2**). α-Naphthol und H_2SO_4 gibt eine gelbe Fällung (**3**).

Durch Schwefelsäurebehandlung erfährt Chinin eine Isomerisierung zu dem in zwei Modifikationen entstehenden Isochinin, ein Gemenge das SKRAUP als Pseudochinin beschrieben hatte (**4**). Das von PASTEUR dargestellte Chinicin (**5**) ist identisch mit Chinotoxin.

Das natürliche Alkaloid Chinidin oder Conchinin ist ein weiteres Isomeres von Chinin. Man kennt es besonders von den von Cinchona pitayensis abgeleiteten Rinden und von einer javanischen Calisayarinde (3,2%). Es ist zu Chinin stereoisomer (**6**).

Das Hydrochinin und Hydrochinidin, Alkaloide, die von HESSE sowie von FORST und BÖHRINGER (**7**) näher beschrieben worden sind, scheinen hydrierte Derivate von Chinin zu sein. Die übrigen Alkaloide der Chiningruppe sind wenig bekannt. Relativ weit verbreitet ist das Dicinchonin $C_{38}H_{44}N_4O_2$ (?), welches HESSE (**8**) besonders bei Cinchona „rosulenta" How. und dünnen Zweigen von Cinch. succirubra fand. Das in manchen Chinarinden gefundene Paricin (HESSE (**9**) gab es von „cortex chinae pallida" an), hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_2O$ und ist mit konzentrierter Salpetersäure fällbar. Das Javanin $C_{23}H_{26}N_2O_4$ erhielt HESSE (**10**) aus javanischer Calisayarinde. In der „Cuscorinde" von Cinch. Pelleteriana ist ein eigentümliches Alkaloidgemenge gefunden worden. PELLETIER (**11**) konstatierte darin bereits das Aricin $C_{23}H_{26}N_2O_4$. HESSE (**12**) fand darin außerdem ein isomeres Alkaloid, das Cusconin, sodann das Cusconidin, Cuscamin und Cuscamidin. Eine weitere Reihe anderer Chinabasen ergab sich in den Untersuchungen von HESSE (**13**) in der Rinde von Remija Purdieana Wedd., die außer Cinchonin und Cinchonamin noch das Concusconin, Chairamin, Conchairamin, Chairamidin und Conchairamidin aufwies, von der Zusammensetzung $C_{22}H_{26}N_2O_4$. Eine Reihe weiterer Alkaloide sind noch der Bestätigung bedürftig, wie das von DRYGIN (**14**) angegebene Cinchonichin und Chinichin, das von WHIFFEN (**15**) für China cuprea beschriebene Ultrachinin, das Cinchonovatin von MANZINI (**16**), das angeblich flüssige Cincholin von HESSE (**17**) u. a.

---

1) VOGEL, Ber. chem. Ges., *16*, 1888 (1883). — **2**) E. HIRSCHSOHN, Chem. Zentr. (1902), II, 540. Reaktionen von Chinin und Cinchonin: C. REICHARD, Pharm.-Ztg., *50*, 314, 430 (1905). — **3**) G. N. WATSON, Amer. Journ. Pharm., *85*, 502 (1913). — **4**) BR. BÖTTCHER u. ST. HOROWITZ, Monatsh. Chem., *32*, 793 (1911); *33*, 567 (1912). — **5**) HOWARD u. CHICK, Pharm. Journ. (4), *45*, 143 (1917). RABE u. KINDLER, Ber. chem. Ges., *52*, 1842 (1919). — **6**) Vgl. M. PFANNL, Ebenda, *32*, 241. PANETH, Ebenda, 257 (1911). Reaktionen: C. REICHARD, Pharm.-Ztg., *50*, 877 (1905). Chinoidin, Ebenda, *51*, 532 (1906), — **7**) HESSE, Lieb. Ann., *241*, 255; Ber. chem. Ges., *15*, 856; *28*, 1298. FORST u. BÖHRINGER, Ebenda, *14*, 1955 (1881); *15*, 519, 1656. — **8**) HESSE, Lieb. Ann., *217*, 153 (1885). — **9**) HESSE, Ber. chem. Ges., *3*, 232 (1870); *10*, 2160 (1877). Von WINCKLER 1845 entdeckt. — **10**) HESSE, Ber. chem. Ges., *10*, 2162 (1877). — **11**) PELLETIER, Schweigg. Journ., *67*, 80 (1833). MOISSAN u. LANDRY, Compt. rend., *110*, 469 (1890). — **12**) HESSE, Lieb. Ann., *200*, 302 (1880); Ber. chem. Ges., *9*, 742 (1876); Lieb. Ann., *185*, 296 (1877). — **13**) HESSE, Lieb. Ann., *225*, 211 (1884). — **14**) DRYGIN, Chem. Zentr. (1878), p. 622; Just. (1880), I, 364. — **15**) W. G. WHIFFEN, Ber. chem. Ges., *15*, 379 (1882). — **16**) J. MANZINI, Ann. Chim. et Phys. (3), *6*, 127 (1842). — **17**) HESSE, Ber. chem. Bes., *15*, 854 (1882).

Über die quantitativen Methoden zur Ermittlung des Gesamtalkaloidgehaltes der Chinarinden sowohl als zur Bestimmung des Chiningehaltes derselben existiert eine außerordentlich umfangreiche Literatur, die aber hier nicht ausführlich berücksichtigt werden kann. Gute Methoden zur Bestimmung der Gesamtalkaloide gibt es, wie kritische Zusammenstellungen von SWAVING, SHIMOYAMA, HILLE u. a. zeigen (**1**), in Menge, wenn auch nicht alle genauen Methoden frei von Umständlichkeit genannt werden können. Nach KATZ (**2**) bestimmt man Chinin in Drogen durch die Überführung in das zweisäurige Salz (Chlorhydrat) in alkoholischer Lösung und Titrierung der Säure mit KOH und Poirierblau als Indicator. Eine Reihe von Verfahren bedient sich des Auskochens des vorher mit Kalkmilch innig gemischten Rindenpulvers mit 90%igem Alkohol (H. MEYER, FLÜCKIGER, SCHACHT) (**3**); das viel angewendete Verfahren von PROLLIUS (**4**) besteht darin, daß man 5 Teile Rindenpulver mit einem Gemenge von 88 Teilen Äther, 4 Teilen NH_3, 8 Teilen Alkohol erschöpft. DE VRIJ (**5**), welcher ursprünglich die Rinde mit HCl extrahierte, modifizierte das Ammoniakverfahren dahin, daß 40 g Rindenpulver mit 20 g der obigen Ammoniak-Alkohol-Äthermischung in einer verschlossenen Flasche 2 Stunden geschüttelt wird, worauf man einen aliquoten Teil entnimmt, den Ätheralkohol abdestilliert, den Rückstand mit NaOH alkalisch macht und mit Chloroform ausschüttelt. Der in Chloroform übergehende Teil wird als Gesamtalkaloidgehalt der Rinde gewichtsanalytisch bestimmt. LENZ (**6**) schlug vor, das Rindenpulver mit Chloralhydrat zu extrahieren, woran er die Ausschüttelung mit Chloroform und Äther anschließt; man soll so sehr reine Alkaloidpräparate erhalten. Ferner wurden mit der Anwendung der Silicowolframfällung sehr gute Resultate erzielt (**7**).

Die speziell für die Chininbestimmung ausgearbeiteten Methoden hat HILLE zusammengestellt. Genaue Methoden sind die Herapathitmethode von DE VRIJ (**8**), das Oxalatverfahren von SHIMOYAMA, und die SCHMIDTsche Tartratmethode (**9**). Auch als Nitroprussid kann man Chinin in sehr wenig löslicher Form ausfällen (**10**). Unter gewissen Bedingungen kann man ferner polarimetrische Chininbestimmung vornehmen. Chinin oder Cinchonin führende Rinden entwickeln beim Erhitzen im trockenen Reagierglase rotviolette Dämpfe: Reaktion von GRAHE (**11**). BEHRENS (**12**) hat gezeigt, daß man mikrochemische Methoden mit Vorteil bei der Analyse des Chinabasengemisches benutzen kann. Maßanalytische Bestimmungsmethoden finden sich bei EKROOS und MESSNER besprochen (**13**). In chemischer Hin-

---

1) M. A. SWAVING, Dissert. Erlangen (1885). SHIMOYAMA, Arch. Pharm., *222*, 695; *223*, 81 (1885). W. HILLE, Ebenda, *241*, 54 (1903). LEHMANN u. PALM, Ebenda, *253*, 393 (1915). Pikrinsäuremethode: LENCI, Boll. Chim. Farm., *54*, 417 (1915). — **2**) J. KATZ, Ber. pharm. Ges, *20*, 316 (1910). Über Indicatoren: E. RUPP u. K. SEEGERS, Apoth.-Ztg., *22*, 748 (1907). — **3**) H. MEYER, Arch. Pharm., *220*, 721 (1882). FLÜCKIGER, Ztsch. analyt. Chem., *21*, 467. SCHACHT, Ebenda, p. 468 (1882). — **4**) PROLLIUS, Arch. Pharm. (1881). J. BIEL, Just (1883), I, 85. — **5**) DE VRIJ, Nieuw. Tijdschr. Pharm. (1880), p. 17. Chem. Zentr. (1882), p. 522. — **6**) W. LENZ, Ztsch. analyt. Chem., *38*, 141 (1899). — **7**) M. JAVILLIER u. B. GUÉRITHAULT, Bull. Sci. Pharm., *18*, 93 (1911). Sonstige Lit.: FLORENCE, Ebenda, *13*, 365 (1906). R. GAZE, Apoth.-Ztg., *28*, 742 (1914). — **8**) DE VRIJ, Amer. Journ. Pharm. (4), *6*, 126 (1876); Arch. Pharm., *214*, 181 (1879). — **9**) J. H. SCHMIDT, Chem. Zentr. (1892), II, 946. — **10**) P. J. KRUYSSE, Pharm. Weekbl., *49*, 1117 (1913). Über Chininbestimmung vgl. auch N. H. COHEN, Pharm. Journ. (4), *28*, 670. — **11**) GRAHE, Jahresber. Chem. (1858), p. 631. — **12**) BEHRENS, Rec. trav. chim. Pays Bas, *13*, 1 (1894); Chem. Zentr. (1894), II, 106. Vgl. auch GODDEFROY, Arch. Pharm., *211*, 515 (1877). P. VAN LEERSUM, Pharm. Weekbl., *42*, 432 (1905). — **13**) EKROOS, Arch. Pharm., *236*, H. 5 (1898). J. MESSNER, Ztsch. angew. Chem.,

sicht sei noch auf die interessanten thermochemischen Untersuchungen von BERTHELOT und GAUDECHON (1) über die Chininbasen hingewiesen.

In mehreren eingehenden analytischen Untersuchungen von HOWARD, PAUL, MOENS, JOBST und anderen Chinologen wird bezüglich der Alkaloidverteilung in der Rinde der Äste, des Stammes und der Wurzel verschiedener Cinchoneen ein anschauliches Bild entworfen. In den verschiedenen Teilen von Cinch. succirubra von Darjeeling fand HOWARD (2) folgende Zahlen für den Alkaloidgehalt in Prozenten der Trockensubstanz resp. der Gesamtbasen.

	Gesamtbasen	Chinin	Chinidin	Cinchonidin	Cinchonin	Amorph
Äste	3,3	23,5	0,6	25,3	19,4	31,2
Stamm	5,5	20,2	0,6	23,6	32,8	22,8
Wurzel	7,6	11,5	2,9	19,9	47,3	18,4
Wurzelfasern . . .	2,0	13,0	11,4	11,7	46,7	17,2

Für verschiedene auf Jamaika kultivierte Cinchonaarten teilte PAUL (3) folgende analytische Ergebnisse mit (alle Zahlen beziehen sich auf Prozente der Trockensubstanz der Rinde):

		Chinin	Chinidin	Cinchonidin	Cinchonin	Amorph	Gesamtbasen
C. officinalis	Stammrinde	3,74	0,04	1,77	0,23	0,3	6,08
	Zweigrinde	1,08	Spur	0,37	0,60	0,2	2,25
	Wurzelrinde	2,90	1,01	0,67	4,60	0,58	9,76
C. succirubra	Stammrinde	2,04	0,13	2,58	2,45	0,5	7,70
	Zweigrinde	0,78	—	0,47	0,23	0,29	1,77
	Wurzelrinde	1,76	0,34	1,39	4,40	0,9	8,79
C. Calisaya	Stammrinde	0,34	0,23	0,82	0,82	1,80	4,01
	Zweigrinde	—	—	—	—	—	1,30
	Wurzelrinde	Spur	4,07	0,45	1,80	0,65	6,97
C. micrantha	Stammrinde	1,13	0,3	0,67	3,24	0,68	6,02
	Zweigrinde	0,43	—	0,28	0,60	0,50	1,81

Es soll im allgemeinen bestätigt sein, daß der Gehalt an Gesamtalkaloiden in der Wurzelrinde am größten ist und der relativ bedeutendste Chiningehalt in der Stammrinde gefunden wird. ROSENTHALER (4) fand in Wurzelrinden 6,29% (robusta) bis 8,89% (Ledgeriana) an Alkaloid. Die spezifischen und Standortsunterschiede bedingen, wie die vorhandenen Untersuchungen lehren, oft sehr erhebliche Differenzen in der Menge und in der Zusammensetzung des vorhandenen Alkaloidgemisches. Ohne auf die große Zahl der vorhandenen Analysen von Handelschinarinden (5) näher einzugehen, seien nur Analysenergebnisse von javanischen Rinden von JOBST (6) bezüglich Gehalt an Gesamtalkaloiden, Chinin und Cinchonidin namhaft gemacht:

16, 444 (1903). FRERICHS u. MANNHEIM, Arch. Pharm., *253*, 117 (1915). Jodometr. Chininbestimmung: E. RICHTER, Apoth.-Ztg., *30*, 254 (1915). FROMMES Methode: J. ZIEGLER, Ebenda, p. 366.

1) BERTHELOT u. GAUDECHON, Compt. rend., *136*, 128 u. 181 (1903). — 2) D. HOWARD, Pharm. Journ. (3), *8*, 1 (1877). — 3) B. H. PAUL, Ebenda (3), *13*, 897 (1883). — 4) L. ROSENTHALER, Apoth.-Ztg., *28*, 33 (1913). — 5) Vgl. HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., p. 1409. STÖDER, Arch. Pharm., *213*, 243 (1878). FLÜCKIGER, Die Chinarinden (1883). HOWARD, Pharm. Journ. (3), *9*, 140 (1878). — 6) J. JOBST, Ber. chem. Ges., *6*, 1129 (1873). Chinakultur in Java: BREDA DE HAAN, Intern. agr.techn. Rdsch., *6*, 1515 (1915). Chinarinden von Madagaskar; PERROT u. HUBER, Bull. Sci. Pharm., *21*, 257 (1914).

	In Prozenten der Trockensubstanz							
Cinchona	Calisaya	Calisaya	Calisaya	officinalis	Hasskarliana	Pahudiana	succiruba	caloptera
Gesamtbasen	3,89	5,75	7,24	3,62	2,46	1,19	5,73	2,77
Chinin . . .	0,78	2,35	5,57	2,21	1,06	0,47	1,12	0,73
Cinchonidin	0,03	1,56	Spur	0,78	0,66	0,34	3,10	0,10

Nach GARKOM (**1**) steigt in javanischen Rinden der Alkaloidgehalt bei Succirubra bis auf 9—16,3%, in anderen Rinden auf 10—12%, bei Ledgeriana bis 11,9%. Bei Cinch. robusta fanden sich bis 8% Gesamtalkaloide (**2**). Cinch. succirubra in Gewächshauskultur ergab nach DEMILLY (**3**) aus der Rinde 7,9% Gesamtalkaloid und 2% Chininsulfat.

Die Einwirkung der Bastardierung auf die Alkaloidproduktion prüfte für einige Fälle HOOPER (**4**). Remija bicolorata enthält nach HODGKIN (**5**) 0,255% Chinin, 0,05% Chinidin, 0,06% Cinchonidin und Cinchonin und 0,39% amorphe Alkaloide.

Bekannt ist der Alkaloidreichtum, der nach Abtragung der Rinde aus dem erhalten gebliebenen Cambium neu entstehenden Schichten (renewed bark), doch findet nach VAN LEERSUM (**6**) nicht bei allen Cinchonen Vermehrung des Alkaloidgehaltes in der neugebildeten Rinde statt. Auch ist die Jahreszeit nach mehrfachen Mitteilungen von Einfluß auf den Alkaloidgehalt der Rinde; HOOPER (**7**) fand die Rinde von C. officinalis im März am alkaloidreichsten; DE VRIJ gibt an, daß C. succirubra während der Regenzeit und am Schlusse derselben am meisten Alkaloide führe. Alle Alkaloide liegen nach DE VRIJ (**8**) als chinagerbsaure Salze vor. Der Sitz der Alkaloide ist nicht so im Parenchym der Phloemschicht, sondern mehr noch in den äußeren Parenchymlagen der Rinde (DE VRIJ), was auch FLÜCKIGER und TSCHIRCH (**9**) bestätigten; in den trockenen Rinden, woselbst der Zellinhalt zum Teil durch Adsorption von den Membranen festgehalten wurde, erhält man auch in den Membranen die Alkaloidreaktionen. Die Siebröhren sind nach LOTSY (**10**) alkaloidfrei, ebenso nach CHARPENTIER (**11**) die Milchsaftbehälter der Rinde. LOTSY gibt an, daß die grünen Rindenparenchymzellen festes amorphes Alkaloid als Inhalt der Zellen führen, während in den jungen Geweben des Vegetationspunktes gelöste Alkaloide vorkommen; übrigens sind nach LOTSY die allerjüngsten Gewebe der Sproßscheitel, sowie das Cambium selbst alkaloidfrei; dasselbe gilt von den jungen Wurzeln. MOENS (**12**) fand, daß die Stammrinde in verschiedenen Höhen des Baumes nicht gleichviel Alkaloide führt. Einem 6 m hohen Succirubrastamm wurde ein ebenso langer Rindenstreifen entnommen und der letztere in sechs gleichlange Stücke zerlegt; von unten nach oben folgend, enthielten diese Teilstücke an Alkaloiden: 7,23, 7,55, 7,01, 6,38, 5,89, 4,49%, so daß der Alkaloidgehalt nach der Wurzel zu allmählich zunimmt. Auch VAN LEERSUM berichtete über ähnliche Erfahrungen.

---

1) GARKOM (1874). Chinakultur in Java: H. WINKLER, Tropenpflanzer, *10*, Nr. 4 (1906). — **2**) L. VAN ITALLIE u. LEMKES, Pharm. Weekbl., *54*, 1225 (1917). — **3**) J. DEMILLY, Bull. Sci. Pharm., *24*, 32 (1917). — **4**) HOOPER, Pharm. Journ., *19*, 296 (1889). — **5**) HODGKIN, Ebenda (1884), p. 217. — **6**) P. VAN LEERSUM, Just (1897), II, 56. — **7**) HOOPER, Pharm. Journ. (3), *18*, 288 (1888). — **8**) DE VRIJ, Journ. Pharm. et Chim. (4), *28*, 324 (1878). — **9**) TSCHIRCH, Bot. Zentr., *32*, 94 (1887); Tagebl. Naturf.Vers. Wiesbaden (1887), p. 94. FLÜCKIGER, Just (1876), II, 82. MÜLLER, Jahrb. wiss. Bot. (1869), p. 33. CARLES, Journ. Pharm. et Chim., *16*, 22 (1873). — **10**) LOTSY, Just (1899), II, 45; Bot. Zentr., *85*, 113 (1901). — **11**) J. B. CHARPENTIER, Ebenda, *87*, 389 (1901). Die Angaben bei WEDDELL, Histoire natur. des Quinquinas (1849), p. 25, und WIGAND, Bot. Ztg. (1862), p. 137, sind unzutreffend. — **12**) MOENS, De Kinacultuur in Azii. Batavia (1882).

Im Holz der Chinabäume findet sich ebenfalls, allerdings viel weniger, Alkaloid. Nach HOWARDS Zitat fand BROUGHTON sogar in älterem Kernholze 0,1 % Chinin. HOWARD (1) selbst fand im Wurzelholze von Succirubra 0,41% Chinin und Cinchonidin, im Stammholze 0,13% und 0,257% Geamtalkaloide; ähnliche Zahlen gab DE VRIJ.

In den Zellen auskrystallisiert, wie früher mehrfach angegeben worden ist, finden sich die Chinaalkaloide nirgends.

Die Rinden sind nach HOWARD (2) um so alkaloidreicher, je reicher die Bäume Blüten tragen. Nach MOENS sind Blüten, Früchte und Samen der Cinchonen alkaloidfrei. Doch gibt BROUGHTON von den Früchten Alkaloid an, LOTSY auch von Blütenorganen (Pollen); VAN LEERSUM (3) isolierte aus Samen von Cinch. Ledgeriana 0,38% Alkaloide. Sehr spärlich ist Alkaloid in den Cotyledonen der Keimpflanzen gefunden worden.

Die Laubblätter führen nach den übereinstimmenden Berichten von HAPPERSBERGER, HOWARD, MOENS, DE VRIJ, LOTSY relativ viel Alkaloide, doch konnte keiner der Untersucher krystallinische Präparate der Blattalkaloide darstellen, so daß die Zusammensetzung des Basengemisches in den Blattzellen eine ganz andere sein muß als im Rindenparenchym. Insbesondere hat DE VRIJ (4) darauf aufmerksam gemacht, daß das „Chinoidin" SERTUERNERS, wie dieser Forscher die amorphen Basen nannte, in jungen Pflanzen und Blättern dominiert. Das mittlere Molekulargewicht dieser Alkaloide beträgt nach DE VRIJ 238. Die Alkaloidmenge wird zu 0,62—1,31% angegeben (DE VRIJ, HOWARD).

Die Lokalisation der Blattalkaloide wurde auf mikrochemischem Wege durch LOTSY (5) eingehend untersucht. Von den zahlreichen anwendbaren Alkaloidreagentien war Jodjodkaliumlösung eines der bequemsten Mittel, um die Alkaloide in den Blattzellen festzustellen. Während in der Epidermis keine Alkaloide vorkommen, ist die chlorophyllfreie Hypodermis sehr reich an Chinabasen. In unentwickelten Blättern ist das Mesophyll alkaloidfrei; erwachsene Blätter führen in Palisaden- wie Schwammparenchym Alkaloide. Auch die am Stammgrunde sich im Dunklen entwickelnden Wassertriebe haben alkaloidhaltige Blätter. Die Jahreszeit hat Einfluß auf den Alkaloidreichtum, indem während der trockenen Periode (Ostmonsun) oft Alkaloide nicht nachzuweisen sind. Das zentrale Gewebe der Knospenschuppen enthält ebenfalls Alkaloide.

DE VRIJ äußerte 1896 zuerst die Vermutung, daß die Bildungsstätte der Chinaalkaloide in den Laubblättern zu suchen sei, wo eine oder mehrere amorphe Basen entständen, welche unter weiteren Veränderungen im Stoffwechsel als Material für die Ablagerungen krystallisierbarer Alkaloide in der Rinde dienten. LOTSY (6) suchte diese Hypothese 1898 durch eingehende Experimentaluntersuchungen zu stützen, die freilich noch der nötigen quantitativ-analytischen Grundlagen entbehren. LOTSY teilte die zu unter-

1) HOWARD, The Quinology of the East India Plantations (1869), p. 12. — 2) D. HOWARD, Journ. Soc. Chem. Ind., *25*, 97 (1906). — 3) P. VAN LEERSUM, Pharm. Weekbl., *50*, 1464 (1913). — 4) DE VRIJ, Chem. Zentr. (1892), II, 527. Reaktionen von „Chinoidin": C. REICHARD, Pharm.-Ztg., *51*, 532 (1906). — 5) LOTSY, De Localisatie van het Alcaloid in Cinchona Calisaya, Ledgeriana en in C. succirubra. Med. van de Labor. des Gouvern. Kina onderneming, Nr. 1. Batavia 1898 (Atlas u. 20 Tafeln). — 6) LOTSY, Mededeel. uit s'Lands Plantentuin, Vol. *36*, Physiol. Proeven genomen met Cinchona succirubra, I. Stuck: Waar wordt het Alkaloid gevormd? Batavia (1899). E. SCHAAR, Ber. pharm. Ges. (1900), p. 124. STUHLMANN, Beihefte zum Tropenpflanzer (1903), Nr. 1, p. 20, bezweifelt die Ergebnisse LOTSYS bezüglich der Bildung der Chinabasen in den Blättern.

suchenden Blätter in zwei Längshälften, wovon die eine das Kontrollmaterial vor dem Versuche lieferte. Die Blätter wurden in sehr kleine Stückchen zerschnitten, mit salzsaurem Alkohol extrahiert, das Extrakt hiervon eingedunstet, mit Wasser aufgenommen, filtriert, sodann mit Kalilauge alkalisch gemacht, mit Chloroform ausgeschüttelt und das Chloroform eingedunstet; der Rückstand wurde in salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst und die Intensität der in solchen Proben mit KOH entstehenden Niederschläge nur schätzungsweise verglichen. Dabei ist natürlich Alter und Trockensubstanzmenge der Blätter zu berücksichtigen, indem bei gleichem Ausfalle der obigen Probe ein 3 g wiegendes ausgewachsenes Blatt weniger prozentischen Alkaloidgehalt besitzt, als ein junges 0,25 g wiegendes Blatt. Lotsy berechnet, daß bei einem ausgewachsenen Succirubrabaum, damit das schließlich in der Rinde vorhandene Alkaloidquantum von etwa 700 g zur Ablagerung kommt, täglich aus den Blättern etwa 0,210 g Alkaloide geliefert werden müssen. In Wirklichkeit führt die Gesamtmasse des Laubes eines Chinabaumes bedeutend mehr Alkaloide, und es könnten nach Lotsy bei einem Baume mit 10000 Blättern mit einem Alkaloidgehalt von 0,1% jährlich fast 2000 g in den Stamm einwandern. Im Stamme finden wir also wohl nicht das gesamte formierte Alkaloid wieder.

Weitere Versuche Lotsys sollten zeigen, daß das Blätteralkaloid während 12 Nachtstunden gänzlich verschwinden kann; doch ergab sich dies nicht in allen Fällen und nicht regelmäßig. Wenn abgeschnittene Cinchonablätter im Dunklen auf Wasser oder auf Zuckerlösung schwammen, so wurde auch nach Monatsfrist kein Verschwinden der Alkaloide beobachtet. Ebenso war es bei Lichtzutritt. Alkaloidfreie abgetrennte Blätter bilden nach Lotsy, auf Wasser oder sehr verdünnte Chlorammoniumlösung gelegt, binnen wenigen Tagen Alkaloide neu.

Gegen die weitgehenden Schlüsse Lotsys, bezüglich der Alkaloidbildung in den Blättern und deren Transport in die Achsenorgane, sprechen die Erfahrungen von P. van Leersum (**1**), die ergaben, daß auch abgefallene oder verdunkelte Cinchonablätter mehr Alkaloid führen können als lebende, so daß man die Alkaloide nicht gut als Assimilationsprodukte ansehen kann. Auch zeigten Ringelungsversuche, daß ein Alkaloidtransport nicht stattfindet. Sehr wenig gestützt sind endlich auch die Beobachtungen von Lotsy (**2**) über den angeblichen fermentativen Umsatz der Chinaalkaloide, bei dem oxydierende und NH_3-abspaltende Enzyme eine Rolle spielen sollen; doch sagt unser Autor selbst, daß man bei dem Ferment aus erwachsenen Blättern auch ohne Alkaloidzugabe starke Nesslersche Reaktion erhält.

Man könnte vermuten, daß die in einigen demselben Tribus angehörenden Rubiaceen vorgefundenen, wenig bekannten Alkaloide mit den Cinchonabasen verwandt seien. Doch wird für das Hymenodictyonin aus der Rinde des indischen Hymenodictyon excelsum (Roxb.) Wall. von Naylor (**3**) angegeben, daß es ein O-freies Alkaloid der Zusammensetzung $C_{23}H_{40}N$ sei, und auch für das Crossopterin von Hesse (**4**) aus der Rinde von Crossopteryx Kotschyana Fenzl haben sich Beziehungen zu den Chinabasen nicht ergeben. Die nach Gilg und Schumann (**5**) von Corynanthe Yohimbe K. Schum. stammende Yohimbe-Rinde des Handels (auch die

---

1) P. van Leersum, Kgl. Akad. Amsterdam, *19*, 119 (1910). — **2**) J. P. Lotsy, Rec. trav. Bot. Néerl. (1904), p. 135. — **3**) W. Naylor, Pharm. Journ. (3), *14*, 311 (1883); (1884), p. 195; Ber. chem. Ges., *16*, 2771; *17*, 493 (1884). — **4**) O. Hesse, Ebenda, *11*, 1547 (1878). — **5**) E. Gilg, Ber. pharm. Ges., *11*, 212 (1901). Gilg u. Schumann, Notizbl. bot. Garten Berlin (1901).

Blätter der Pflanze sind nach THOMS (1) alkaloidhaltig), soll nach FOURNEAU (2) ein sehr ähnliches Alkaloid führen, wie es in Pseudocinchona africana Chev. beobachtet wird. Jedenfalls ist diese Base aus Pseudocinchona von derselben Zusammensetzung wie das Yohimbin: $C_{21}H_{28}N_2O_3$; es fällt mit Alkali als weißer voluminöser Niederschlag, krystallisiert gut aus Essigäther und ist in Äther unlöslich. FOURNEAU und PAGE (3) machten auf die gleiche Zusammensetzung von Yohimbin und Quebrachin aus der Apocynee Aspidosperma Quebracho Blanco Schl. aufmerksam und erklärten auch diese beiden Basen für identisch. Dies hat SPIEGEL bestätigt. In der Yohimberinde sollen nach SIEDLER (4) mindestens vier Alkaloide zu unterscheiden sein; sie sind noch wenig bekannt. SPIEGEL (5) stellte das Yohimbin $C_{21}H_{28}N_2O_3$, Mesoyohimbin und ein Yohimbenin aus der Rinde dar. Yohimbin enthält eine Methoxylgruppe und stellt nach WINZHEIMER (6) den Ester einer Yohimboasäure mit Methylalkohol dar, aus der das Alkaloid synthetisch rekonstruiert werden kann. Die Reaktionen des Yohimbins sind mehrfach behandelt (7). Das Alkaloid ist schwerlöslich in Benzol. Der Abbau von Yohimbin führt nach BARGER und FIELD (8) zu Chinolin- resp. Indolderivaten. Der basische N gehört vielleicht einem mit einem Benzolring kondensierten Pyridinkern an, der andere N dürfte Bestandteil eines Indolringes sein. Bezüglich der Alkaloide aus Corynanthe macroceras sind die Angaben von HERZOG (9) zu vergleichen. Yohimbin soll angeblich auch in Pausinystalia Trillesii Pierre vorkommen (10).

Manche Rubiaceenalkaloide sind noch ganz fraglich, wie das Cephalanthin (11) aus Cephalanthus occidentalis L. und das weder von HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN (12), noch von BOORSMA (13) wiedergefundene Doundakin von Sarcocephalus esculentus Afz. GIBSON (14) fand aber ein Alkaloid im Holze von Sarcocephalus Diederichi De Wild. Von Pogonopus febrifugus soll die Rinde stammen, aus der ARATA und CANZONERI (15) ihr Alkaloid Moradein beschrieben. Zweifelhaft ist schließlich das Aribin von RIETH (16), welches angeblich die Zusammensetzung $C_{23}H_{20}N_4$(?) hat und vielleicht der Rinde von Sickingia rubra K. Sch. (Arariba rubra Mart.) entstammt. Nach SPÄTH (17) ist Aribin richtig $C_{12}H_{10}N_2$; es ist identisch mit dem von O. FISCHER aus dem Harmin dargestellten Harman.

Etwas bessere Kenntnisse sind nur hinsichtlich der Alkaloide im Rhizom der Uragoga Ipecacuanha (W.) Baill. vorhanden, aus welchem bereits PELLETIER und MAGENDIE (18) 1817 eine Base darstellten, welche

1) H. THOMS, Ber. pharm. Ges., *7*, 279 (1897). — 2) E. PERROT, Compt. rend., *148*, 1465 (1909). E. FOURNEAU, Ebenda, p. 1770; *150*, 976 (1910); Bull. Sci. Pharm., *17*, 190 (1910). E. FOURNEAU u. FIORE, Bull. Soc. Chim. (4), *9*, 1037 (1911). — 3) E. FOURNEAU u. H. J. PAGE, Bull. Sci. Pharm., *21*, 7 (1914); vgl. auch FILIPPI, Arch. Farm. sper., *23*, 107 (1917). — 4) P. SIEDLER, Verhandl. Naturforsch. Ges. (1902), II, *2*, 666; Chem. Zentr. (1902), II, 1215. — 5) L. SPIEGEL, Chem.-Ztg., *20*, 970 (1896); *21*, 833; *23*, 59 (1899); Apoth.-Ztg., *12*, Nr. 81 (1897); Chem.-Ztg., *23*, Nr. 7 (1899); Ber. chem. Ges., *36*, 169 (1903); *37*, 1759 (1904); *38*, 2825 (1905); Ber. pharm. Ges., *12*, 272 (1902); Ber. chem. Ges., *48*, 2077 (1915); Ebenda, 2084; *49*, 1086 (1916). — 6) E. WINZHEIMER, Ber. pharm. Ges., *12*, p. 391. SIEDLER u. WINZHEIMER, Ebenda, p. 276. — 7) C. REICHARD, Pharm. Zentr. Halle, *48*, 755 (1907). C. GRIEBEL, Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mittel, *17*, 74 (1909). — 8) G. BARGER u. FIELD, Journ. Chem. Soc., *107*, 1025 (1915). — 9) J. HERZOG, Ber. pharm. Ges., *15*, 4 (1905). — 10) DUPOUY u. BEILLE, Biochem. Zentr., *4*, Ref. 2001. — 11) CLAASEN, Just (1889), II, 370. — 12) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., *100*, 69. — 13) BOORSMA, Med. s'Lands Plantentuin (1902). — 14) R. J. H. GIBSON, Biochem. Journ. (1906), p. 39. — 15) P. ARATA u. F. CANZONERI, Gazz. chim. ital., *18*, 409 (1888) — 16) RIETH, Lieb. Ann., *120*, 247 (1861). — 17) E. SPÄTH, Anzeig. Wien Ak., 1919, p. 242. Monatsh. Chem., *40*, 351 (1919). — 18) PELLETIER u. MAGENDIE, Ann. Chim. et Phys. (2), *4*, 172 (1817). Die

sie Emetin benannten. Nach PAUL und COWNLEY (1) sind aber noch zwei andere Alkaloide in kleiner Menge zugegen, das Cephaelin und Psychotrin. Nach diesen Forschern enthält brasilianische Ipecacuanha 1,45% Emetin, 0,52% Cephaelin, 0,04% Psychotrin. CARR und PYMAN (2) fanden von 2,7% Gesamtalkaloid 1,35% Emetin, 0,25% Cephaelin und eine geringe Menge Psychotrin. Columbische Ware enthielt 0,89% Emetin, 1,25% Cephaelin und 0,06% Psychotrin. Letztere Droge dürfte übrigens von einer anderen Rubiacee (Richardsonia brasiliensis Gomez oder von einer Psychotria?) abstammen, und Emetin dürfte noch bei einer Anzahl anderer Rubiaceen zu finden sein (3). Bemerkenswert ist das bereits von VAUQUELIN und TANNAY (4) konstatierte Vorkommen von Emetin bei Hybanthus (Ionidium) Ipecacuanha (L.) Taubert aus der Familie der Violaceen. Sonstige Befunde über Emetin sind nicht bekannt.

Emetin ist ein farbloses amorphes Pulver von der Zusammensetzung $C_{29}H_{40}O_4N_2$ (CARR u. PYMAN). Die Salze krystallisieren. Die Formel läßt sich auflösen [KUNZ-KRAUSE (5); CARR u. PYMAN] in $C_{25}H_{27}(OCH_3)_4(NH)N$. Das krystallisierbare Cephaelin ist $C_{28}H_{38}O_4N_2$ oder $C_{25}H_{27}(OH)(OCH_3)_3NH)N$ nach PYMAN, während früher PAUL und COWNLEY und KELLER(6) ihm die Formeln $C_{28}H_{40}O_4N_2(C_{14}H_{20}O_2N)$ resp. $C_{30}H_{44}N_2O_4$ zugeteilt hatten. Emetin wäre also nach PYMAN der O-Methyläther des Cephaelins. Man erhält aus beiden dasselbe N-Methylemetin $C_{30}H_{42}O_4N_2$. WINDAUS (7) gewann bei der Oxydation von Emetin m-Hemipinsäure und Hemipinimid. Auch CARR und PYMAN erhielten bei der Permanganatoxydation aus Emetin etwas Dimethoxy-isochinolin-carbonsäure und m-Hemipinsäure. Mit diesen Ergebnissen stimmen auch die spektroskopischen Befunde von DOBBIE und FOX (8), welche auf nahe Beziehungen des Emetins zu den bekannten Isochinolinalkaloiden hindeuten.

Psychotrin $C_{28}H_{36}O_4N_2$ oder $C_{25}H_{26}(OCH_3)_3OH(N)(N)$ ist wenig löslich in Äther, gleichfalls krystallisierbar. Durch Addition von 2H geht es in Cephaelin über, es entsteht aber gleichzeitig das stereoisomere Isocephaelin. PYMAN (9) fand weiter noch zwei neue Alkaloide in der Brechwurzel auf. Das eine ist der O-Methyläther von Psychotrin, Methylpsychotrin $C_{29}H_{38}O_4N_2$, eine amorphe Base, die auch künstlich aus Psychotrin dargestellt wurde. Die zweite neue Base, das Emetamin $C_{29}H_{36}O_4N_2$ oder $C_{30}H_{36}O_4N_2$ ist krystallisierbar, ihre Konstitution noch nicht festgestellt. Die von HESSE (10) angegebenen neuen Alkaloide Hydroipecamin und Ipecamin werden von PYMAN für keine einheitlichen Basen gehalten. Methylpsychotrin ließ sich auch durch gelinde Oxydation aus Emetin darstellen;

Ipecacuanha wurde schon früher durch HENRY, Ann. de Chim., *57*, 28 (1806), untersucht. Ferner über Emetin: GLÉNARD, Ann. Chim. et Phys. (5), *8*, 233 (1876). LEFORT u. WURTZ, Ebenda, *12* 277 (1877). v. PODWYSSOTZKY, Arch. exp. Pathol., *11*, 231 (1879).

1) PAUL u. COWNLEY, Amer. Journ. Pharm. (1901), Nr. 2; Pharm. Journ. (1895), p. 2, 181, 690; (1896), p. 321; Chem. Zentr. (1894), II, 624; (1895), I, 802. — 2) CARR u. PYMAN, Journ. Chem. Soc., *105*, 1591 (1914). — 3) RANSOM, Pharm. Journ., *19*, 259 (1889). HOLMES, Ebenda (1893), p. 209. HARTWICH, Ztsch. österr. Apoth.Ver. (1894), p. 157. — 4) VAUQUELIN u. TANNAY f., Ann. Chim. et Phys. (2), *38*, 155 (1828). — 5) H. KUNZ-KRAUSE, Arch. Pharm., *225*, 461 (1887); *232*, 466 (1894); Chem. Zentr. (1894), II, 764. — 6) O. KELLER, Arch. Pharm., *249*, 512 (1912). — 7) A. WINDAUS u. L. HERMANNS, Ber. chem. Ges., *47*, 1470 (1914). Methylierung: O. KELLER, Arch. Pharm., *251*, 701 (1914). — 8) DOBBIE u. FOX, Journ. Chem. Soc., *105*, 1639 (1914). Vgl. auch P. KARRER, Ber. chem. Ges., *49*, 2057 (1916); *50*, 582 (1917). — 9) F. L. PYMAN, Journ. Chem. Soc., *111*, 419 (1917); *113*, 222 (1918). — 10) O. HESSE, Lieb. Ann., *405*, 1 (1914).

weiter erhält man auf diesem Wege Rubremetin $C_{29}H_{32}O_4N_2$. Die Reduktion von Methylpsychotrin lieferte Emetin und das stereoisomere Isoemetin, analog dem erwähnten Übergang von Psychotrin in Cephaelin und Isocephaelin. Isoemetin konnte krystallisiert erhalten werden; es ist der Methyläther des Isocephaelins.

Emetin gibt, mit etwas Chlorkalk und Essigsäure vermischt, eine lebhaft gelbe Färbung (**1**). Cephaelin gibt eine blaugrüne Eisenreaktion und die MILLONsche Probe mit violetter Farbe (**2**).

Nach DOHME (**3**) finden sich die Alkaloide auch im Stengel der Pflanze, doch in etwas geringerer Menge als im Rhizom.

Eine Liste javanischer Rubiaceen führt endlich noch GRESHOFF unter den alkaloidführenden Pflanzen an. Es sind dies einige Uncaria-Arten, Anthocephalus cadamba Miq., Greenia latifolia T. u. B., Hedyotis latifolia Miq., Bobbea hirsutissima T. u. B., Timonius Rumphii, Pavetta tomentosa Roxb., Grumilea aurantiaca Miq., Wendlandia, Borreria und Polyphragmon-Arten, ferner Sarcocephalus cordatus Miq. und subditus Miq., die nur spurenweise Alkaloide enthalten.

§ 7.

Vom Isochinolin ableitbare Alkaloide.

Das mit dem Chinolin C_9H_7N isomere Isochinolin wurde erst 1885 durch HOOGEWERFF und VAN DORP (**4**) entdeckt und aus Steinkohlenteer gewonnen; es hat einen höheren Schmelzpunkt als Chinolin, und läßt sich von Chinolin durch die geringere Löslichkeit seines Sulfates trennen. Als Konstitutionsschema des Isochinolins gilt:

```
       CH  CH
      //\  /\\
    HC    C    CH
    |     ||    |
    HC    C    N
      \\/  \  //
       C    CH
```

Es unterscheidet sich vom Chinolin durch die Stellung des Stickstoffatoms. Im Isochinolin ist der Pyridinring leichter zerstörbar als im Chinolin. Bei Einwirkung von alkalischem $KMnO_4$ auf Isochinolin wird der Pyridinring unter Bildung von Phthalsäure und Cinchomeronsäure gesprengt:

```
      /\ /COOH      COOH\  /\
     |  ||                 ||  |
      \/ \COOH      COOH/  \/ N
```

während der Pyridinring des Chinolins durch alkalisches Permanganat nicht angegriffen wird. Durch neutrale Permanganatlösung wird bei

---

1) F. POWER, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver. (1879), p. 41. Farbenreaktionen von Emetin: LAHILLE, Arch. méd. expér., *27*, 296 (1918). — **2**) Reaktionen: LOWIN, Biochem. Zentr. (1903), Ref. 511. ALLEN u. SCOTT-SMITH, Ebenda, Nr. 705; Chem. Zentr. (1903), I, 92. B. PERONI, Boll. Chim. Farm., *46*, 273 (1907). O. KELLER, Arch. Pharm., *255*, 75 (1917). — **3**) A. DOHME, Amer. Journ. Pharm. (1895), p. 533. — **4**) HOOGEWERFF u. VAN DORP, Rec. trav. Chim. Pays Bas, *4*, 125, 285; *5*, 305. R. WEISSGERBER, Ber. chem. Ges., *47*, 3175 (1914).

Isochinolin der Pyridinring unter Bildung von Phthalimid gesprengt (1). Isochinolin ist wiederholt synthetisch dargestellt worden (2). Von physiologischem Interesse ist die von RÜGHEIMER (3) festgestellte Entstehung von Isochinolin aus Hippursäure bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd. Zunächst entsteht γ-Oxydichlor-Isochinolin:

Hippursäure → γ-Oxydichlorisochinolin

CH COOH; HC, CH, CH_2; HC, C, NH; CH CO → CH CO; HC, C, CHCl; HC, C, N; CH CCl

Aus dieser Reaktion wird ersichtlich, daß aromatische Derivate des Äthylamins durch Kondensation Ringschließung unter Isochinolinbildung erfahren können. Diesen Gedanken haben PICTET und KAY auf Versuchen von BISCHLER und NAPIERALSKI fußend (4) weiter ausgeführt und gezeigt, daß Acetylphenyläthylamin auf dem bezeichneten Wege tatsächlich Isochinolin gibt. So können aber auch, wie PICTET und SPENGLER (5) zeigten, Tetrahydro-Isochinoline erhalten werden, wenn man die Säure durch den entsprechenden Aldehyd ersetzt. In dieser Art gibt ω-Phenyläthylamin, in Salzsäure gelöst, bei Behandlung mit Methylal an Stelle von Formaldehyd angewendet, Tetrahydro-Isochinolin:

CH_2, CH_2, NH_2 $+ CH_2O \rightarrow$ CH_2, CH_2, NH, CH_2 $+ H_2O.$

Noch leichter reagieren interessanterweise Phenylalanin und Tyrosin. Sie gehen bei Behandlung mit Methylal und HCl in die entsprechenden Tetrahydro-Isochinolincarbonsäuren über. Bei der großen Wichtigkeit des hydrierten Isochinolinringes für die Konstitution der natürlichen Alkaloide ist diese Synthese sehr bedeutungsvoll. Unabhängig davon hatten WINTERSTEIN und TRIER (6) auf die Möglichkeit hingewiesen, daß Aminosäuren mit substituierten Phenylacetaldehyden sich zu 1-Benzylisochinolinen kondensieren können.

Praktische Früchte trugen diese Versuche in der gelungenen Synthese des Laudanosins durch PICTET und FINKELSTEIN (7) aus Homoveratrylamin und Homoveratrumsäure.

---

1) G. GOLDSCHMIEDT, Monatsh. Chem., *9*, 675 (1888). — 2) GABRIEL, Ber. chem. Ges., *19*, 1655, 2355. FRITSCH, Lieb. Ann., *286*, 1. — 3) RÜGHEIMER, Ber. chem. Ges., *19*, 1169; *21*, 3221 (1888). — 4) A. PICTET u. FR. W. KAY, Ebenda, *42*, 1973 (1909). BISCHLER u. NAPIERALSKI, Ebenda, *26*, 1903 (1893). — 5) A. PICTET u. TH. SPENGLER, Ebenda, *44*, 2030 (1911). — 6) E. WINTERSTEIN u. TRIER, Die Alkaloide. Berlin 1912. — 7) A. PICTET u. M. FINKELSTEIN, Ber. chem. Ges., *42*, 1979 (1909). Künstl. Alkaloide der Isochinolinreihe: M. FREUND, Ebenda, *37*, 3334 (1904). Zur Bedeutung der Veratrolkerne: A. KAUFMANN u. H. MÜLLER, Ebenda, *51*, 123 (1918).

Das erste Alkaloid, welches von Isochinolin abgeleitet werden konnte, war das Papaverin (G. GOLDSCHMIEDT). Gegenwärtig ist schon eine große Zahl von Pflanzenbasen als Isochinolinderivate erkannt, darunter das vielleicht von allen Pflanzenalkaloiden am weitesten verbreitete Berberin. Alle übrigen Isochinolinbasen, die man bisher als Stoffwechselprodukte der Pflanzen kennt, sind auf die Familienreihen der Ranales und Rhoeadales beschränkt, und es ist nicht ausgeschlossen, daß manches der bisher in ihrer Konstitution noch nicht festgestellten Alkaloide aus diesen Pflanzengruppen sich als Isochinolinderivat erkennen lassen wird. Deswegen, und um die Basen dieser systematischen Abteilung gemeinsam behandeln zu können, sind auch die nicht näher bekannten Alkaloide der Ranales hier einbezogen worden.

Von der ersten Familie der Reihe, den Nymphaeaceen, ist Vorkommen von Alkaloiden mehrfach angegeben worden. Das Nupharin, $C_{18}H_{24}N_2O_2$ durch GRÜNING (**1**) aus dem Rhizom von Nymphaea und Nuphar gewonnen, spaltet nach GORIS und CRÉTÉ (**2**), mit Barytwasser behandelt, Zimtaldehyd ab. Das Nelumbin, das BOORSMA (**3**) in den Cotyledonen der Samen von Nelumbo nucifera Gärtn. fand, und das ALBANESE (**4**) aus den jungen Blättern dieser Pflanze isolierte, ist nicht näher studiert. Untersuchungen über die Lokalisation der Alkaloide in den Organen von Nymphaea und Nuphar hat PIZZETTI (**5**) geliefert.

Die Ranunculaceen sind eine an alkaloidführenden Pflanzen ziemlich reiche Familie. Nach den Zusammenstellungen von VANDERLINDEN (**6**) sind es besonders die Tribus der Ranunculeen und Helleboreen, welche Alkaloidpflanzen enthalten. Wenigstens einige dieser Basen, wie das Hydrastin, Berberin und Canadin sind als Isochinolinderivate sicher erkannt worden.

Hydrastis canadensis L. enthält in ihrem Rhizom (**7**) alle drei genannten Basen gemeinsam: das später zu besprechende weit verbreitete Berberin und die dieser Pflanze eigentümlichen Alkaloide Hydrastin $C_{21}H_{21}NO_6$ und Canadin $C_{20}H_{21}NO_4$. Das letztgenannte Alkaloid haben aber HOOPER und JOWETT (**8**) auch für die Rinde der Rutacee Xanthoxylum brachyacanthum angegeben, wo es das Berberin der anderen Xanthoxylumarten anscheinend vertritt. PERRINS (**9**), der das von DURAND (**10**) zuerst gefundene Hydrastin rein dargestellt und benannt hat, fand etwa 1,5% dieses Alkaloides frei und als Salz im Hydrastisrhizom. MAYRHOFER (**11**) gibt als Hauptsitz der Alkaloide die Haupt- und Nebenwurzeln an; die reifen Samen enthalten Spuren. Zum mikrochemischen Nachweis eignet sich Pikrolonsäure. Im Samen der Pflanze, wo es nach SENFT (**12**) neben Berberin vorkommt, läßt es sich nach diesem Autor nach der TUNMANNschen Methode gut nachweisen. Man gewinnt die in schönen gelben Krystallen erhältliche Base sehr leicht durch Extraktion mit Äther und Umkrystallisieren des Rohproduktes aus heißem Alkohol. Mit ammoniakalischem Benzol

---

1) GRÜNING, Ber. chem. Ges., *16*, 969 (1883). KEEGAN, Chem. News, *111*, 289 (1915). — **2**) A. GORIS u. L. CRÉTÉ, Bull. Sci. Pharm., *17*, 13 (1910). — **3**) BOORSMA, Med. s'Lands Plantentuin, *31* (1900). — **4**) M. ALBANESE, Biochem. Zentr., *2*, Ref. 240 (1904). — **5**) MARGH. PIZETTI, Malpighia, *18*, 106 (1904). — **6**) E. VANDERLINDEN, Rec. Inst. Bot. Bruxelles, *5*, 135 (1902). — **7**) Kultur der Pflanze: SENFT, Pharm. Post, *50*, 2 (1917). — **8**) HOOPER, JOWETT u. PYMAN, Journ. Chem. Soc., *103*, 290 (1913). — **9**) PERRINS, Pharm. Journ. (2), *3*, 546 (1862). EIJKMAN, Rec. trav. chim. Pays Bas, *5*, 290 (1886). O. LINDE, Arch. Pharm., *236*, 696 (1899). — **10**) DURAND, Amer. Journ. Pharm., *23*, 112 (1851). — **11**) A. MAYRHOFER, Pharm. Post, *47*, 547 (1914). — **12**) E. SENFT, Ebenda, *46*, 828 (1913).

kann man Hydrastin, mit essigsäurehaltigem Wasser das Berberin getrennt extrahieren (1). Über die Bestimmung sind die Angaben von PUCKNER (2) zu vergleichen.

FREUND und WILL (3) zeigten, daß Hydrastin bei der $KMnO_4$-Einwirkung Opiansäure oder 5,6-Dimethyloxy-o-Phthalaldehydsäure und die Base Hydrastinin $C_{11}H_{13}NO_3$ liefert, analog der Spaltung des Opiumalkaloides Narkotin in Opiansäure und Kotarnin:

$C_{21}H_{21}NO_6 + H_2O + O \rightarrow C_{10}H_{10}O_5 + C_{11}H_{13}NO_3$. Die Konstitution der Opiansäure ist $CH \begin{cases} C(OCH_3) \cdot C(OCH_3) \\ CH = C(COH) \end{cases} C(COOH$. Auf dem Vorhandensein des Opiansäurekomplexes beruhen die mit Phenolen und HCl auftretenden Farbenreaktionen des Hydrastins und Narkotins (4).

Für das Hydrastinin ließ sich zeigen, daß es ein aldehydartiger Stoff ist, welcher, mit Alkali behandelt, ein Oxy- und ein Hydroprodukt liefert. Oxyhydrastinin ergibt bei Oxydation mit Permanganat die einbasische Hydrastininsäure $C_{11}H_9NO_6$, welche sich zu einem Brenzcatechinmethylenäther in Beziehung bringen ließ, so daß ihr die Konstitution

$CH_2\langle O_2 \rangle C_6H_2(—CO \cdot NH \cdot CH_3)(—CO \cdot COOH)$ zuzuschreiben ist, und Oxyhydrastinin durch

das Schema $CH_2\langle O_2 \rangle C_6H_2 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2$ (Ring) dargestellt wird. Daraus folgt

die Konstitution für Hydrastinin: $CH_2\langle O_2 \rangle C_6H_2 \cdot COH \quad NH \cdot CH_3 \quad CH_2 \cdot CH_2$

Auch die Synthese hat diese Konstitutionsformel bewiesen (5). Unter Berücksichtigung des lactonartigen Verhaltens des Hydrastins und der zahlreichen Analogien zwischen Hydrastin und Narkotin (6) kam ROSER (7) zu der

---

1) E. SCHMIDT, Amer. Journ. Pharm., *91*, 270 (1919). Hydrastingehalt der verschiedenen Teile: BELLONI, Boll. Chim. Farm., *58*, 81 (1919). — 2) W. A. PUCKNER, Pharm. Review, *26*, 132 (1908). DAVID, Pharm. Post, *48*, 1 (1915). DE WAAL, Pharm. Weekbl., *52*, 1423 (1915). WASICKY u. JOACHIMOVITZ, Arch. Pharm., *255*, 497 (1918). — 3) M. FREUND u. W. WILL, Ber. chem. Ges., *19*, 2797 (1886); *20*, 88 (1887); Lieb. Ann., *271*, 313 (1892). — 4) A. LABAT, Bull. Soc. Chim. (4), *5*, 742 (1909). — 5) Synthese: H. DECKER, Chem.-Ztg., *35*, 1076 (1911); Verh. Naturf.-Ges. (1910), II, *1*, 44; Lieb. Ann., *395*, 321 (1913). F. L. PYMAN u. FR. G. REMFRY, Journ. Chem. Soc., *101*, 1595 (1912). ROSENMUND, Ber. dtsch. pharm. Ges., *29*, 200 (1919). Reaktionen: C. REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *52*, 1253 (1911). M. FREUND u. K. LEDERER, Ber. chem. Ges., *44*, 2353 (1911). Hydroderivate: M. FREUND u. K. SHIBATA, Ebenda, *45*, 855 (1912). J. v. BRAUN, Ebenda, *49*, 2624 (1916). Beziehungen z. Berberin: M. FREUND, Lieb. Ann., *397*, 1 (1913). — 6) P. RABE u. A. MC MILLAN, Ebenda, *377*, 223 (1910). — 7) ROSER, Ebenda, *254*, 357 (1889). J. DOBBIE u. CH. K. TINKLER, Proc. Chem. Soc., *20*, 162 (1904). FRITSCH, Lieb. Ann., *286*, 18 (1895).

seither vielfach bestätigten Hydrastinformel:

CH CH_2
H_2C O·C C CH_2
O·C C $N \cdot CH_3$
CH CH
* |
HC——O
C
HC C·CO
HC C·OCH_3
C·OCH_3

Danach unterscheidet sich das Narkotin hiervon nur durch eine der Methylenseitenkette benachbarte Methoxylgruppe an der mit (*) bezeichneten Stelle. Das früher als Xanthopuccin benannte Canadin ist, wie SCHMIDT (1) nachwies, Tetrahydroberberin, und mit Berberin wechselseitig umzuwandeln:

·O–CH_2
C ·O
CH_2 C
CH_3O CH
C C N·Cl CH_2
CH_3O CH_2 CH_2

Canadinchlorhydrat

O——CH_2
C C·O
CH
C C C
CH_3O· N·Cl CH_2
C CH_2
CH_3O

Berberinchlorhydrat

Die Reaktionen von Canadin hat K. v. BUNGE (2) ausführlich mitgeteilt.

Für die Samen der nahe verwandten Paeonia peregrina hatte DRAGGENDORFF (3) einen sehr kleinen Gehalt an dem Alkaloid Peregrinin angegeben. In verschiedenen Organen anderer Paeonien konnte jedoch VANDERLINDEN (4) auf mikrochemischem Wege sich nicht von dem Vorhandensein von Alkaloiden überzeugen. Caltha palustris soll nach VANDERLINDEN alkaloidhaltig sein; nach O. KELLER (5) soll sich im blühenden Kraute dieser Pflanze ein nicotinartiges Alkaloid finden. POULSSON (6) konnte aber in einer sorgfältigen Untersuchung von Caltha kein Alkaloid darin konstatieren. Sodann sind die Samen einiger Arten von Nigella als alkaloidführend zu nennen. PELLACANI (7) unterschied in den Samen der Nigella sativa zwei Basen: das Nigellin und das in sehr kleiner Menge vorgefundene Connigellin. Aus den Samen von Nig. damascena gewann SCHNEIDER (8) zuerst das Alkaloid Damascenin, mit dem sich später POMMEREHNE, KELLER und EWINS näher befaßten (9). In den Samen der Nig. aristata fand KELLER außer

1) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., *232*, 136 (1894). J. BURT, Ebenda, *209*, 280 (1876). FREUND u. MAYER, Ber. chem. Ges., *40*, 2604 (1907). — 2) K. v. BUNGE, Chem. Zentr. (1895), I, 1174. — 3) DRAGGENDORFF, Arch. Pharm., *214*, 412 (1879). A. HOLSTE, Ztsch. exp. Pathol., *18*, 1 (1916). — 4) VANDERLINDEN, l. c., p. 146. Auch MOLLE, Ebenda, Bd. II. — 5) O. KELLER, Arch. Pharm., *248*, 463, 468 (1910). JOHANNSEN, Sitz.ber. Naturf. Ges. Dorpat, *4*, (1878). — 6) E. POULSSON, Arch. exp. Pathol. u. Pharm., *80*, 173 (1916). — 7) P. PELLACANI, Arch. exp. Pathol., *16*, 440 (1883). — 8) SCHNEIDER, Dissert. Erlangen (1890). — 9) H. POMMEREHNE,

Damascenin Methyldamascenin. Andere untersuchte Nigellaarten lieferten keine Alkaloide. Damascenin entspricht der Zusammensetzung $C_9H_{11}NO_3$, $3H_2O$; es ist in alkalischer Lösung in das isomere Damascenin S überzuführen. Diesem letzteren schreibt KELLER die Konstitution einer (2)Methylamin-(3)Methoxybenzoesäure zu, dem Damascenin selbst die zugehörige Betainformel. Das Methyldamascenin wäre der Methylester zum Damascenin S.

COOH; $NHCH_3$; OCH_3 — Damascenin S

CO; O; OCH_3; $NH_2 \cdot CH_3$ — Damascenin

$CO \cdot O \cdot CH_3$; $NH \cdot CH_3$; OCH_3 — Methyldamascenin

EWINS hat die Konstitution des Damascenin S bestätigt. Demnach wären also die Nigellabasen aus der Reihe der Betaine. Mikrochemische Befunde über Nigella finden sich bei VANDERLINDEN. Die Wurzel von Isopyrum thalictroides fand schon 1872 HARTSEN (1) alkaloidhaltig. FRANKFORTER (2) isolierte daraus das krystallisierbare Isopyroin $C_{28}H_{46}NO_9$. Coptis trifolia und Xanthorrhiza apiifolia enthalten Berberin. Für die erstgenannte Pflanze wurde auch ein Alkaloid Coptin angegeben (3). In Actaea-Arten konnte VANDERLINDEN keine Alkaloide nachweisen, obwohl für einige Arten aus der Sektion Cimicifuga früher ein „Cimicifugin" angegeben worden war (3). Auch Aquilegia ist alkaloidfrei. Hingegen sind eine ganze Reihe von Delphinium-Arten reich an Alkaloiden, und schon 1819 wurde aus den Samen des Delphin. Staphisagria durch LASSAIGNE und FENEULLE (4) ein Alkaloid signalisiert, welches den Namen Delphinin empfing. In neuerer Zeit befaßten sich mit dem Delphinin besonders MARQUIS (5) und KARA-STOJANOW (6), die es krystallinisch gewannen. Es soll die Zusammensetzung $C_{31}H_{49}NO_7$ haben. Außer Delphinin fanden die genannten Forscher in den Staphisagriasamen eine Reihe von Begleitalkaloiden auf: das Delphinoidin $C_{25}H_{42}NO_4$, das dem Delphinin isomere Delphisin, denen AHRENS (7) noch das Staphisagroin $C_{40}H_{46}N_2O_7$ hinzufügte. Das von MARQUIS unterschiedene Staphisagrin soll nach KARA-STOJANOW ein Gemenge von vier Alkaloiden darstellen. Die Samen von Delph. Consolida enthalten nach KELLER (8) eine nicht geringe Menge eines Gemisches aus drei verschiedenen Alkaloiden, von denen keines mit einem Staphisagria-Alkaloid identisch ist. MASING (9) hatte aus den Blüten dieser Art ein Alkaloid Calcatrippin in geringer Menge isoliert. Von Delph. Ajacis geben KELLER und VÖLKER (10) zwei Basen an: das Ajacin, $C_{15}H_{21}NO_4$, H_2O, mit F 142—143°, löslich in Alkohol, und das Ajaconin $C_{17}H_{29}NO_2$, farblose Prismen aus Alkohol von F 162—163°. HEYL (11)

Arch. Pharm., *237*, 475 (1899); *238*, 531 (1900); *239*, 34 (1901); *242*, 295 (1904). OSK. KELLER, Ebenda, *242*, 299 (1904); *246*, 1 (1908). A. J. EWINS, Journ. Chem. Soc., *101*, 544 (1912). Synthese: KAUFMANN u. ROTHLIN, Ber. chem. Ges., *49*, 578 (1916).

1) HARTSEN, Chem. Zentr. (1872), p. 523. — 2) G. B. FRANKFORTER, Journ. Amer. Chem. Soc., *25*, 99 (1903). Lokalisation u. Mikrochemie: vgl. MIRANDE, Compt. rend., *168*, 316 (1919). — 3) Vgl. HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., p. 606. — 4) LASSAIGNE u. FENEULLE, Ann. Chim. et Phys. (2), *11*, 188 (1819); *12*, 358. R. BRANDES, Schweigg. Journ., *25*, 369 (1819). FENEULLE, Ebenda, *42*, 116 (1824). O. HENRY, Ebenda, *68*, 77 (1833). — 5) MARQUIS, Arch. exp. Pathol., *7*, 55 (1877). — 6) CH. KARA STOJANOW, Pharm. Ztsch. Rußl. (1890), Nr. 40; Chem. Zentr. (1890), II, 625. — 7) F. B. AHRENS, Ber. chem. Ges., *32*, 1581, 1669 (1899). — 8) O. KELLER, Arch. Pharm., *248*, 463, 468 (1910). — 9) E. MASING, Pharm. Ztsch. Rußl. (1883), p. 33. — 10) O. KELLER u. O. VÖLKER, Arch. Pharm., *251*, 207 (1913). — 11) G. HEYL, Chem. Zentr. (1903), I, 1187.

berichtete im Anschlusse an Untersuchungen von LOHMANN (**1**) über ein Delphocurarin aus dem Rhizom von D. bicolor (0,27%), Menziesii (0,35%), Nelsonii (0,72%), scopulorum (1,3%); bei letzterer Art sind auch die Samen alkaloidführend. Weitere Angaben (**2**) beziehen sich noch auf die amerikanischen Arten D. Geyeri und glaucum, ohne bestimmteres über die hier vorkommenden Basen zu vermelden. Für Delphocurarin wurde die Zusammensetzung $C_{23}H_{33}NO_7$ angegeben. Die Localisation der Delphiniumbasen in den Geweben der Pflanzen hat für einige Arten VANDERLINDEN näher studiert.

Auch die Arten der Gattung Aconitum sind alkaloidführende Pflanzen. Hier pflegt sich aber das meiste Alkaloid in den Wurzelknollen zu finden. Die Alkaloide der Eisenhutarten sind in neuerer Zeit vornehmlich durch die Arbeiten von WRIGHT und LUFF (**3**) besser bekannt geworden. Das als Aconitin bezeichnete Alkaloid von Acon. Napellus (es ist noch festzustellen, ob andere Basen als Nebenalkaloide vorkommen) ist krystallisierbar. Seine Zusammensetzung wird verschieden angegeben. DUNSTAN und CARR (**4**) schreiben die Aconitinformel $C_{33}H_{45}NO_{12}$. Das Alkaloid zerfällt beim Kochen mit alkoholischem KOH in Essigsäure, Benzoesäure und Aconin, eine Base von der Zusammensetzung $C_{24}H_{38}NO_{10}$. Es ist somit Acetylbenzoylaconin. Ob das Aconin mit einem Chinolinderivat zusammenhängt, ist noch unbekannt. Aconitin gibt nach DUNSTAN und CARR (**5**) einen charakteristischen roten krystallinischen Niederschlag mit $KMnO_4$: Aconitinpermanganat. Resorcin-Schwefelsäure erzeugt gelbrote Färbung (**6**). Im Wasserstoffstrom auf 192° erhitzt liefert Aconitin das Pyraconitin von SCHULZE und LIEBNER (**7**). Wenn man nach CARR (**8**) Aconitinpermanganat gelinder Schwefelsäureeinwirkung unterwirft, so wird Acetaldehyd und die Base Oxonitin $C_{23}H_{29}NO_9$ gebildet. Wenn bei diesem Prozesse die $N(CH_3)$-Gruppe des Aconitins unversehrt geblieben ist, so kann die Formel von Oxonitin in $C_{10}H_9NO_2(CH_3)(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot (O \cdot CO \cdot CH_3)\,(OCH_3)_3$ aufgelöst werden. Aconin enthält nach SCHULZE (**9**) eine am N gebundene CH_3-Gruppe, sodann vier Methoxylgruppen; außer den an Essigsäure und Benzoesäure gebundenen (OH)-Gruppen sind noch drei weitere (OH)-Gruppen, wahrscheinlich alkoholischer Natur, vorhanden.

Acon. paniculatum enthält nach CLEAVER und WILLIAMS (**10**) in den Blüten 0,9%, in den Blättern 0,1% Alkaloid, dessen Natur noch festzustellen ist. Die Handelssorten der Napellusknollen pflegen 0,17—0,28% Alkaloid

---

1) LOHMANN, Pflüg. Arch., *92*, 398 (1902). — **2**) F. W. HEYL, F. E. HEPNER u. LOY, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 880 (1913). — **3**) C. A. WRIGHT, Ber. chem. Ges., *9*, 1803. WRIGHT u. A. P. LUFF, Pharm. Journ. (3), *8*, 164 (1877); Journ. Chem. Soc. (1877), p. 143; Pharm. Journ. (3), *9*, 150; Journ. Chem. Soc., *33*, 151 (1878); *35*, 387 u. 399 (1879). — **4**) DUNSTAN, Pharm. Journ. (1894), p. 581. DUNSTAN u. CARR, Chem. News, *71*, 99 (1895). DUNSTAN u. W. H. INCE, Pharm. Journ. (1891), p. 857. DUNSTAN u. CARR, Journ. Chem. Soc. (1893), I, 991; (1895), I, 459. — **5**) DUNSTAN u. CARR, Pharm. Journ. (4), *2*, 122 (1896). Aconitinbestimmung mit Silicowolframsäure: H. ECALLE, Journ. Pharm. et Chim. (6), *14*, 97 (1901). Darstellung: JÜRGENS, Pharm. Ztsch. Rußl. (1885). — **6**) N. MONTI, Gazz. chim. ital., *36*, II, 477 (1906). Reaktionen: C. REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *46*, 479 (1905). PALET, Journ. Pharm. Chim. (7), *19*, 295 (1919). Krystallform: E. SCHMIDT, Arch. Pharm., *247*, 233 (1909). H. SCHULZE, Ebenda, *244*, 136 (1906). — **7**) H. SCHULZE u. A. LIEBNER, Ebenda, *251*, 453 (1913); *254*, 567 (1916). — **8**) FR. H. CARR, Journ. Chem. Soc., *101*, 2241 (1912). O. L. BRADY, Ebenda, *103*, 1821 (1913). BARGER u. FIELD, Ebenda, *107*, 231 (1915). — **9**) H. SCHULZE, Apoth.-Ztg., *20*, 368 (1905); Arch. Pharm., *246*, 281 (1908). — **10**) CLEAVER u. WILLIAMS, Pharm. Journ. (3), *12*, 722 (1882).

zu enthalten (1), oder auch mehr. Für Acon. Lycoctonum hatte HÜBSCHMANN (2) zwei Alkaloide angegeben. Auch DRAGGENDORFF (3) führt aus dieser Pflanze zwei Basen: das ätherlösliche Lycaconitin $C_{40}H_{60}N_2O_{12}$ und das in Äther schwer lösliche Myoctonin $C_{40}H_{56}N_2O_{12}$ an. Nach den Untersuchungen von SCHULZE und BIERLING (4) besitzt jedoch Lycaconitin die Zusammensetzung $C_{36}H_{46}N_2O_{10}$, und das Myoctonin ist ein Dimeres des Lycaconitins $(C_{36}H_{46}N_2O_{10})_2$. Bei Verseifung des Lycaconitins mit alkoholischer NaOH entsteht die Base Lycoctonin $C_{25}H_{41}NO_8$ und die Lycoctoninsäure $C_{11}H_{11}NO_5$ unter Aufnahme von $2H_2O$. Lycoctonin enthält eine CH_3-Gruppe am N, vier Methoxylgruppen, mindestens zwei (OH)-Gruppen. Die zweibasische Lycoctoninsäure ist als Succinanil-o-carbonsäure aufzufassen: $COOH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.|

Das nordische Acon. septentrionale enthält nach den Untersuchungen von ROSENDAHL ganz andere Alkaloide: das Lappaconitin $C_{34}H_{48}N_2O_8$, krystallisierbar: das Septentrionalin $C_{31}H_{48}N_2O_9$ und das Cynoctonin $C_{36}H_{55}N_2O_{13}$. In den Knollen des ungiftigen indischen Aconitum ferox Wall. scheint das von WRIGHT und LUFF (5) zuerst geklärte Pseudaconitin das Hauptalkaloid zu bilden. Hingegen führen nach FRASE (6) Acon. heterophylloides und Nagarum vorwiegend Aconitin. Manchen Angaben zufolge sollte Pseudaconitin auch in Napellusknollen vorkommen, was MANDELIN (7) in Abrede stellte. Pseudaconitin, nach DUNSTAN und CARR (8) von der durch WRIGHT und LUFF festgestellten Zusammensetzung $C_{36}H_{49}NO_{12}$, krystallisierbar, kann nach Analogie des Aconitins in Essigsäure und Veratrylpseudaconin gespalten werden: $C_{36}H_{49}NO_{12} + H_2O \rightarrow CH_3 \cdot COOH + C_{34}H_{47}NO_{11}$. Die letztere Verbindung zerfällt weiter in Pseudaconin und Veratrumsäure oder Dimethylprotocatechusäure $C_{34}H_{47}NO_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_3 \cdot (OCH_3)_2 \cdot (COOH) + C_{25}H_{39}NO_8$. Die von FREUND und NIEDERHOFHEIM (9) ausgesprochene Meinung, daß das Pseudaconin ein Anhydroaconin sei, wird von DUNSTAN und CARR nicht geteilt. Die englischen Forscher nehmen vielmehr wesentliche Verschiedenheiten zwischen Aconin und Pseudaconin an. Weiter sind von indischen Aconitinbasen beschrieben das Indaconitin aus Acon. chasmanthum, welches nach DUNSTAN und ANDREWS (10) die Zusammensetzung $C_{34}H_{47}NO_{10}$ hat und als Acetylbenzoylpseudaconitin aufzufassen ist. Aus Acon. spicatum stellten dieselben Forscher (11) das Bikhaconitin dar, von der Formel $C_{36}H_{51}NO_{11}$, H_2O, welches bei der Verseifung Veratrumsäure und Essigsäure abspaltet, und die Base Bikhaconin $C_{25}H_{41}NO_7$ liefert. Eine botanische Übersicht der indischen Aconiten hat STAPF (12) geliefert.

Weitere Alkaloide lieferten die japanischen Aconitumformen aus dem Kreise des Acon. Fischeri. Das Japaconitin ist nach DUNSTAN und

1) CASSON, Pharm. Journ. (1894), p. 901. CHEVALIER, Biochem. Zentr., *4*, Ref. 1998. — 2) HÜBSCHMANN, Schweiz. Woch.schr. Pharm. (1865), p. 269. — 3) DRAGGENDORFF u. H. SPOHN, Pharm.-Ztg. Rußl. (1884); Ber. chem. Ges., *17*, 378 (1884). SALMONOWITZ, Dissert. Dorpat (1885). DRAGGENDORFF, Pharm.-Ztg. Rußl., *25*, Nr. 22. H. V. ROSENDAHL, Chem. Zentr. (1895), I, 1184. — 4) H. SCHULZE u. E. BIERLING, Arch. Pharm., *251*, 8 (1913). — 5) WRIGHT u. LUFF, Pharm. Journ. (3), *8*, 164 (1877); *9*, 150 (1878). — 6) TH. R. FRASE, Journ. Pharm. Therap., *9*, 43 (1916). — 7) MANDELIN, Arch. Pharm., *223*, 97 (1885). — 8) DUNSTAN u. CARR, Chem. News, *72*, 59 (1895); Journ. Chem. Soc., *71*, 350 (1895). — 9) M. FREUND u. NIEDERHOFHEIM, Ber. chem. Ges., *29*, 852 (1896). FREUND u. BECK, Ebenda, *27*, 433, 720 (1894). — 10) W. R. DUNSTAN u. A. E. ANDREWS, Journ. Chem. Soc., *87*, 1620 (1905). — 11) Dieselben, Ebenda, p. 1636 (1905). J. TH. CASH u. W. R. DUNSTAN, Proc. Roy. Soc., B. *76*, 468 (1905). — 12) O. STAPF, Ann. Roy. Bot. Gard. Calcutta, *10* (1905).

READ (1) sicher vom Napellus-Aconitin verschieden, was durch MAKOSHI (2) bestätigt worden ist. Das Alkaloid der „Bushi"-Knollen bildet das amorphe Jesaconitin, welches vom Japaconitin völlig verschieden ist. Japaconitin ist isomer mit Napellus-Aconitin. In den Wurzelknollen japanischer Aconiten fand SHIMOYAMA (3) 0,3% Alkaloid.

Eine besondere Gruppe von Aconitumbasen wird durch das Atisin und das Palmatisin vertreten. Atisin ist aus dem ungiftigen A. heterophyllum aus Indien durch BROUGHTON, WASOWICZ und SHIMOYAMA (4) angegeben worden. Es entspricht nach JOWETT (5) der empirischen Formel $C_{22}H_{31}NO_2$.

Ein von PAUL und KINGZETT (6) in einer japanischen Aconitumart gefundenes Alkaloid soll die Zusammensetzung $C_{29}H_{43}NO_9$ haben.

Angaben über die mikrochemische Untersuchung der Lokalisation der Aconitumbasen in den Geweben finden sich bei VANDERLINDEN l. c. und TUNMANN (7). Für Thalictrum macrocarpum haben DOASSANS und MOURUT (8) ein Alkaloid Thalictrin angegeben, dessen Existenz noch zu bestätigen bleibt.

Sehr merkwürdig ist der Befund von BEATTIE (9), wonach in fasciierten Pflanzen der amerikanischen Anemone (Syndesmon) thalictroides L. 1-Oxyisochinolin-3-carbonsäuremethylester und der entsprechende Äthylester vorkamen, Verbindungen, die sonst nur synthetisch bekannt sind. Normale Pflanzen sollen davon ganz frei gewesen sein, und die vorgefundene Menge in fasciierten Exemplaren an 20% der Trockensubstanz (!) betragen haben.

In der Rinde der meisten Berberidaceen findet sich das durch seine gelbe Farbe ausgezeichnete Alkaloid, welches von seinem Vorkommen bei Berberis den Namen erhalten hat, und bereits seit den Untersuchungen von BRANDES (10) (1824) und BUCHNER (1830) wohlbekannt ist. Eines der Begleitalkaloide des Berberins, das Oxyacanthin wurde gleichfalls schon 1836 in der Wurzelrinde von Berberis durch POLEX (11) aufgefunden. Später gaben BÖDEKER und PERRINS (12) Berberin für die Columbowurzel, STENHOUSE (13) für die Rinde von einer Anonacee der Gattung Xylopia (Coelocline polycarpa DC.) an, und wie die Zusammenstellungen über Berberinvorkommen bei PRESCOTT, FLÜCKIGER, ARNAUDON, SCHILBACH (14) und anderen Autoren lehren, scheint dieses Alkaloid in den verschiedensten Pflanzenfamilien vorzukommen. Es wird angegeben für die Ranunculaceen Hydrastis canadensis, Coptis trifolia (15) und Xanthorrhiza apiifolia; für die Berberideen Berberis vulgaris, repens, Aquifolium und andere, Nandina domestica, Podophyllum, Leontice, Jeffersonia; für die Anonacee Xylopia

1) W. R. DUNSTAN u. H. M. READ, Proc. Chem. Soc., *15*, 206 (1899); Journ. Chem. Soc., *77*, 45 (1900). — 2) K. MAKOSHI, Arch. Pharm., *247*, 243 (1909). — 3) SHIMOYAMA, Just (1896), II, 476. REICHERT, Biochem. Zentr. (1903), Ref. 1344. — 4) WASOWICZ, Arch. Pharm., *214*, 193 (1879). SHIMOYAMA, Ebenda, *222*, 495 (1884). — 5) H. A. JOWETT, Chem. News, *74*, 120 (1896). — 6) PAUL u. KINGZETT, Pharm. Journ. (3), *8*, 172 (1877). — 7) O. TUNMANN, Apoth.-Ztg., 1915, Nr. 99—100. — 8) DOASSANS u. MOURRUT, Journ. Pharm. et Chim. (5), *2*, 329 (1880); Bull. Soc. Chim. (2), *34*, 85 (1880). — 9) FR. S. BEATTIE, Amer. Chem. Journ., *40*, 415 (1908). — 10) R. BRANDES, Schweigg. Journ., *42*, 467 (1824). A. BUCHNER, Ebenda, *60*, 255 (1830). BUCHNER u. HERBERGER, Buchners Repert., *36*, 34 (1831). — 11) POLEX, Brandes Arch. Pharm., *6*, 265 (1836). — 12) C. BÖDEKER, Journ. prakt. Chem., *43*, 501 (1848). J. D. PERRINS, Lieb. Ann., *83*, 276 (1852). — 13) STENHOUSE, Ebenda, *105*, 360 (1858). — 14) F. A. FLÜCKIGER, Arch. Pharm., *225*, 841 (1887). ARNAUDON, Chem. Zentr., 1891, II, 330. SCHILBACH, Ztsch. Naturwiss. Halle, *58*, 590 (1885). A. P. PRESCOTT, Pharm. Journ. (3), *10*, 404 (1879). — 15) J. SCHULTZ, Arch. Pharm., *222*, 747 (1884).

polycarpa (DC.); für die Menispermaceen Jatrorrhiza palmata, Menispermum canadense, Chasmanthera cordifolia (**1**); SCHLOTTERBECK (**2**) zeigte, daß das Chelidoxanthin aus den Papaveraceen Chelidonium und Stylophorum nichts anderes ist als Berberin. Nach KEEGAN (**3**) sollen die Blüten von Meconopsis cambrica durch Berberin gelb gefärbt sein; Eschscholtzia enthält nur Spuren davon. Berberin ist ferner angegeben für Geoffroya (Andira inermis) unter den Leguminosen; für Rutaceen aus den Gattungen Xanthoxylum [Clava Herculis (**4**)], Toddalia [aculeata (**5**)], Evodia [glauca und meliifolia (**6**)], Orixa japonica (**7**). Doch dürften diese Vorkommnisse noch einer Kritik zu unterwerfen sein, da man früher meist einfach dann auf die Gegenwart von Berberin schloß, wenn ein Pflanzenauszug mit Salzsäure einen gelben Niederschlag gab, welcher in wässeriger Lösung sich mit Chlorwasser rot färbte. GORDIN (**8**) hat zum schärferen Nachweis des Berberins vorgeschlagen, das Material erst mit Alkohol auszukochen, den Rückstand vom Alkoholextrakt mit Wasser zu erschöpfen und den filtrierten Wasserauszug mit Jodkali auf Berberin zu prüfen. Bleibt ein Niederschlag aus, so ist Berberin nicht vorhanden; ist ein Niederschlag zu erzielen, so kann man eine Bestätigung der Anwesenheit von Berberin dadurch erzielen, daß man das Extrakt mit NaOH und Aceton versetzt stehen läßt, und so die bei höherem Berberingehalte schon nach einer halben Stunde auftretenden Krystalle von Berberinaceton herstellt. BAUER (**9**) hat versucht, diese Probe zur mikrochemischen Verwendung zu modifizieren.

Nach GORDIN sollen in der Tat Jatrorrhiza palmata, Menispermum canadense und Jeffersonia diphylla entgegen den Literaturangaben frei von Berberin sein. Die erwähnten Berberinproben hat GORDIN (**10**) auch zur Ausarbeitung quantitativer Berberinbestimmungsmethoden benutzt. Das Berberin, gelbe Krystalle der Zusammensetzung $C_{20}H_{17}NO_4$ (PERRINS) mit 6 H_2O, F 145°, ist in wässeriger Lösung optisch aktiv. Die gelben Lösungen seiner Salze (Berberin ist eine sehr starke Base) (**11**), färben sich mit Alkalien rot; das Nitrat ist schwer löslich. Die Konstitution des Alkaloides ist vollständig klargelegt. Von Bedeutung hierzu war zunächst die Herstellung eines Oxydationsproduktes mit HNO_3, der Berberonsäure (WEIDEL, FÜRTH, MEYER (**12**), die mit *αβ'γ*-Pyridincarbonsäure identisch ist; ferner die Auffindung der Hemipinsäure und Hydrastsäure unter den Oxydationsprodukten mit Permanganat (**13**). Auch entdeckte BERNHEIMER (**14**) in den Produkten der Berberinkalischmelze Isochinolin. In den abschließenden Arbeiten von PERKIN (**15**) spielte namentlich ein aldehydisches um 3 O

1) E. EGASSE, Chem.-Ztg., 1886. — **2**) SCHLOTTERBECK, Amer. Journ. Pharm., 1902; Bot. Zentr., *95*, 187 (1904). — **3**) KEEGAN, Chem. News, *113*, 85 (1916). — **4**) CHEVALIER u. G. PELLETAN, Ann. Chim. et Phys. (2), *34*, 200 (1827). — **5**) A. G. PERKIN u. J. HUMMEL, Journ. Chem. Soc., 1895, *1*, 412. — **6**) G. MARTIN, Arch. Pharm., *213*, 337 (1878). — **7**) EIJKMAN. Ber. chem. Ges., *17*, Ref. p. 440 (1884). — **8**) H. M. GORDIN, Arch. Pharm., *240*, 146 (1902). — **9**) K. BAUER, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., 1908, Nr. 27. Berberinnitratprobe mikrochem.: O. Ess, Schweiz. Apoth.-Ztg., *56*, 104 (1918). Pikrolonsäure: MAYRHOFER, Pharm. Post, *47*, 547 (1914). — **10**) GORDIN, Arch. Pharm., *239*, 638 (1901). E. RICHTER, Arch. Pharm., *252*, 192 (1914). Nachweis: O. HERMANN, Just, 1876, II, 872. ROSOLL, Bot. Zentr., *44*, 44. Reaktionen: C. REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *47*, 473 (1906). — **11**) GORDIN u. MERRELL, Arch. Pharm., *239*, 626 (1901). — **12**) WEIDEL, Ber. chem. Ges., *12*, 410 (1879). H. FÜRTH, Monatsh. Chem., *2*, 416 (1884). MEYER, Ebenda, *13*, 344 (1892). — **13**) COURT, Ber. chem. Ges., *16*, 2589 (1883). E. SCHMIDT u. SCHILBACH, Arch. Pharm., *225*, 141 (1887). SCHMIDT u. KERSTEN, Ebenda, *228*, 49, 596 (1890). SCHMIDT u. WILHELM, Ebenda, *226*, 329. SCHMIDT, Ebenda, *230*, 287. — **14**) BERNHEIMER, Ber. chem. Ges., *16*, 2685 (1883). — **15**) W. H. PERKIN jun., Journ. Chem. Soc., *55*, 63 (1889); *57*, 991 (1890). PERKIN u. R. ROBINSON, Ebenda, *97*, 305 (1910); *113*, 492 u. 722 (1918).

reicheres Oxydationsprodukt des Berberins, das Berberal $C_{20}H_{17}NO_7$, eine Rolle, ein Stoff, der bei der Verseifung Pseudoopiansäure und Noroxyhydrastinin gibt, aus welchen Produkten er sich auch regenerieren läßt. GADAMER (1) brachte an der Berberinformel die Modifikation an, daß er es als eine quaternäre Base auffaßt.

Berberin existiert aber in zwei Formen. Die eine, bisher nur in Lösungen bekannte Form von der Konstitution eines Ammoniumhydroxyds nennt PERKIN Berberiniumhydroxyd, für die andere,

Berberiniumhydroxyd

Berberin

eine Carbinolform, bisher Berberinal genannt, reserviert er die Benennung Berberin. Die Stellung der Methoxyle an den bezeichneten Plätzen ist durch die von PICTET (2) durchgeführte Synthese von Oxyberberin und Berberin bestätigt worden. Bei der Behandlung von Berberinsulfat mit Natronlauge gewann GADAMER (3) neben Oxyberberin, Dihydroberberin in gelben Krystallen. Bei der Reduktion des Berberinsulfates mit Zinn und H_2SO_4 erhält man das Tetrahydroderivat (4), welches aber nicht identisch ist mit dem als Canadin natürlich vorkommenden Tetrahydroberberin. Über die Hydrierungsprodukte des Berberins führte der Weg, den FREUND (5) erfolgreich bei der Darstellung von Hydrastinin aus Berberin einschlug. Das Berberubin ist eine betainartige dunkelrot gefärbte Base, die FRERICHS durch die Einwirkung von Harnstoff auf salzsaures Berberin bei 200° erhielt (6).

Über die Begleitalkaloide des Berberins, von denen das Oxyacanthin farblose Krystalle der Zusammensetzung $C_{19}H_{21}NO_3$ nach RÜDEL (7) bildet, und das Berbamin, nach HESSE (8) $C_{18}H_{19}NO$, 2 H_2O, auch in Berberis repens und Aquifolium Pursh mit dem erstgenannten Alkaloid

---

1) J. GADAMER, Arch. Pharm., *239*, 648 (1901); Chem.-Ztg., *26*, 291 (1902); Arch. Pharm., *243*, 12 u. 31 (1905). — Auch CH. K. TINKLER, Journ. Chem. Soc., *99*, 1340 (1911). FR. FALTIS, Monatsh. Chem., *31*, 557 (1910). — 2) A. PICTET u. A. GAMS, Compt. rend., *152*, 1102 (1911); Ber. chem. Ges., *44*, 2036 u. 2480 (1911). Oxydationsprodukte: N. BLAND, PERKIN jun. u. ROBINSON, Journ. Chem. Soc., *101*, 262 (1912). FR. L. PYMAN, Ebenda, *99*, 1690 (1911). — 3) J. GADAMER, Arch. Pharm., *248*, 670 (1910). M. FREUND, Chem.-Ztg., *35*, 1090 (1912). FREUND u. FLEISCHER, Lieb. Ann., *409*, 188 (1915); *411*, 1 (1916). Derivate: M. FREUND u. Mitarbeiter, Lieb. Ann., *397*, 30ff. (1913). FR. L. PYMAN, Journ. Chem. Soc., *103*, 817 (1913). — 4) A. VOSS u. GADAMER, Arch. Pharm., *248*, 43 (1910). WALLACE, MC DAVID u. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *101*, 1218 (1912). — 5) M. FREUND, Lieb. Ann., *397*, 1 (1913). — 6) G. FRERICHS, Arch. Pharm., *248*, 276 (1910); *251*, 321 (1913). — 7) C. RÜDEL, Ebenda, *229*, 631 (1891). — 8) O. HESSE, Ber. chem. Ges., *19*, 3190 (1886).

gefunden (1), ist näheres noch nicht bekannt geworden. Vielleicht gibt es noch andere Nebenalkaloide bei Berberis. Die Physiologie aller dieser Alkaloide ist unbearbeitet. Die Quantität der Berberinbasen in der Pflanze kann hoch ansteigen; die Wurzel von Berberis repens enthält nach PARSONS 2,82% Oxyacanthin und 2,35% Berberin.

Das neben Berberin von EIJKMAN (2) in der Wurzelrinde von Nandina domestica aufgefundene Nandinin wäre ein Homologes zum Hydroberberin $C_{19}H_{19}NO_4$.

Xanthoxylum ochroxylum DC. enthält nach LEPRINCE (3) zwei isomere Alkaloide: α- und β-Xantherin $C_{24}H_{32}O_6N$, am reichlichsten in der Rinde; farblose Krystalle, F 186—187°, die sich an der Luft gelb färben. Die Salze erinnern angeblich an die Berberinsalze.

Eine merkwürdige Angabe von POWER und SALWAY (4) ist die über das Vorkommen von Methylcytisin $C_{12}H_{16}N_2O$ in den unterirdischen Teilen von Caulophyllum thalictroides. Das Alkaloid bildet farblose Nadeln vom F 137°, löslich in Wasser, linksdrehend. Die Ausbeute betrug 0,086%. Die Basen der Menispermaceen sind im ganzen noch wenig gekannt, und wurden bis in die neueste Zeit vielfach vom Berberin nicht unterschieden. Das Alkaloid der „falschen Pareira"-Wurzel von Cissampelos Pareira L. soll ein sehr wenig gekanntes „Sepeerin" oder Flavobuxin, Pellutein sein, und die Pflanze soll angeblich auch „Cissampelin" enthalten (5). Die echte Radix Pareirae bravae von Chondrodendron tomentosum R. u. P. enthält hingegen nach SCHOLTZ (6) ein mit der noch zu erwähnenden Lauraceenbase Pelosin oder Bebeerin identisches Alkaloid, außerdem die amorphe Base $C_{18}H_{21}NO_4$, Chondrodin. Nach BOORSMA (7) soll das Cyclein aus dem Rhizom der Cyclea peltata H. F. u. Th. dem Bebeerin verwandt sein. Nach den Untersuchungen von GADAMER und von FEIST (8) sind in der Radix Columbo von Jatrorrhiza palmata Miers drei Alkaloide enthalten. Das früher hier angegebene Berberin fehlt; hingegen sind zwei dem Berberin sehr ähnliche Basen nachgewiesen, das Columbamin und Jateorrhizin, welche von einer kleinen Menge einer dritten Base, dem Palmatin, begleitet werden. Früher hatte man nur ein Alkaloid „Columbin" angenommen (9). Das Jateorrhizin hat die Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ oder $C_{20}H_{21}NO_6$, enthält zwei (OH)-und drei (OCH_3)-Gruppen. Es ist eine quaternäre Base, nur in Form ihrer Salze bekannt; die Konstitutionsunterschiede von dem nahe verwandten Berberin sind noch unbekannt. Das Columbamin ist ein Methoxylderivat des Jateorrhizins. Auch das Palmatin $C_{21}H_{21}NO_6$ oder $C_{21}H_{23}NO_7$ steht diesen beiden Basen sehr nahe; es enthält 4 Methoxylgruppen. Die Basen geben ungefärbte Tetrahydroderivate. Mikrochemisch weist man nach TUNMANN (10) die Columboalkaloide am besten

---

1) H. B. PARSONS, Pharm. Journ. (3), *13*, 46 (1882). H. POMMEREHNE, Arch. Pharm., *233*, 127 (1895). — 2) EIJKMAN, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *3*, 197 (1884). — 3) M. LEPRINCE, Bull. Sci. Pharm., *18*, 337 (1912). — 4) FR. B. POWER u. A. H. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *103*, 191 (1913). — 5) Vgl. die Literaturangaben bei C. WEHMER, Die Pflanzenstoffe, p. 208 (Jena 1911). — 6) M. SCHOLTZ, Arch. Pharm., *237*, 199 (1899); *244*, 555; *249*, 408 (1911); *250*, 684 (1912); *251*, 136 (1913). FR. FALTIS, Monatsh. Chem., *33*, 873 (1912). — 7) W. G. BOORSMA, Med. s'Lands Plantentuin, *31* (1900). — 8) J. GADAMER, Arch. Pharm., *240*, 450 (1902); *244*, 255 (1906). E. GÜNZEL, Ebenda, 257. J. GADAMER, Verh. Naturf. Ges. (1906), II, *1*, 199. K. FEIST, Ebenda (1907), II, *1*, 164; Apoth.-Ztg., *22*, 823 (1907); Arch. Pharm., *245*, 586 (1907); *256*, 1 (1918). — 9) WITTSTOCK, Pogg. Ann., *19*, 298 (1830). A. HILGER, Chem. Zentr. (1896), I, 375. TH. ULRICH, Lieb. Ann., *351*, 363 (1907). O. FREY, Ebenda, p. 372. — 10) O. TUNMANN, Apoth.-Ztg., *27*, 268 (1912); Pharm. Zentr.Halle, *55*, 775 (1914). Früher: C. RUNDQVIST, Just (1901), II, 86.

mittels Jodjodkalium nach. Das Jateorrhizin soll sich besonders in den Sclereiden finden, das Columbamin vor allem im Cambium und Holz. Arten der nahestehenden Gattung Tinospora sind nach HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN (1) gleichfalls alkaloidhaltig; von der Wurzel der Tin. Bakis Miers wurden Sangolin, Pelosin und Columbin angegeben. Die Stengel der Chasmanthera cordifolia sollen Berberin führen. Von den giftigen Früchten der Anamirta paniculata Col., welche das N-freie toxische Pikrotoxin enthalten, wurde auch ein Alkaloid, das Menispermin, nach STEINER (2) $C_{36}H_{24}NO_4$, angegeben. Genaueres ist hierüber nicht bekannt. Endlich soll das Rhizom von Menispermum canadense L. nach BARBER (3) neben Berberin die ähnliche Base Menispin enthalten. Der javanische Cocculus laurifolius DC. enthält ein Alkaloid, das PLUGGE (4) Coclaurin nannte. Auch Cocculus umbellatus Steud. und ovalifolius DC, sind nach GRESHOFF alkaloidhaltig, ebenso Arten von Tiliacorea, Pachygone und Pycnarrhena. Berberin soll in Fibraurea tinctoria Lour. und in Coscinium Blumeanum Miers vorkommen.

In den nahestehenden Gruppen sind Alkaloide verbreiteter, als man früher annahm. So wiesen EIJKMAN und GRESHOFF (5) bei Magnoliaceen Alkaloide nach: Magnolia Blumei Prantl (= Manglietia glauca Bl.), Michelia parviflora und in Talauma-Arten. MOREL und TOTAIN (6) fanden in Liriodendron die Base Tulipiferin, und auch bei Magnolia und Drimys Alkaloide. Calycanthus floridus L. aus der gleichbenannten kleinen nahestehenden Familie enthält in den Samen das von ECCLES (7) entdeckte Calycanthin, ebenso Cal. glaucus W. Nach den Untersuchungen von GORDIN (8) ist die Zusammensetzung dieser Base $C_{11}H_{14}N_2 + \frac{1}{2}H_2O$. An einem N-Atom ist eine Methylgruppe anzunehmen. Der Gehalt an dieser Base im Samen soll 2—4,25% betragen. Außer diesem Alkaloid isolierte GORDIN das isomere Isocalycanthin, krystallisierbar, F 235°, dem sich vielleicht noch andere Alkaloide anreihen werden (9).

Von Anonaceen sind anzuführen Asimina triloba Dun. nach LLOYD (10), Guatteria pallida Bl., deren Blätter stark alkaloidhaltig sind, Alphonsea ventricosa, die in den Blättern 0,5% des toxischen Alphonsein enthält, die Rinde von Artabotrys suaveolens Bl., mehrere Unona-Arten, dann Polyalthia affinis, Monoon costigatum Miq., Oxymitra Bl., Anona L., Melodorum Dun., Orophea Bl., Saccopetalum-Arten und nach EIJKMAN und BOORSMA Popowia pisocarpa, deren Alkaloid krystallisierbar ist.

Alkaloide aus der Gruppe der Monimiaceen sind die von BANCROFT (11) in der Rinde der australischen Daphnandra repandula Bancr. und micrantha Bth. reichlich nachgewiesenen krystallisierbaren Basen. Daphn. micrantha enthält nach PYMAN (12) drei Basen: Daphnandrin $C_{36}H_{38}O_6N_2$, Daphnolin $C_{34}H_{34}O_6N_2$ mit $2(OCH_3)$ und $N \cdot (CH_3)$, Micranthin $C_{36}H_{32}O_6N_2$

---

1) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Just (1895), II, 382. — 2) F. STEINER, Ebenda (1877), p. 632. Schon von PELLETIER u. COUERBE, Ann. Chim. et Phys. (1834), angegeben. — 3) H. L. BARBER, Amer. Journ. Pharm., *56*, 401 (1885). — 4) P. C. PLUGGE, Arch. exp. Pathol., *32*, 266 (1893). — 5) EIJKMAN, Ann. jard. bot. Buitenzorg, *7*, 224 (1888). GRESHOFF, Ber. dtsch. pharm. Ges., *9*, 214 (1899). — 6) P. MOREL u. P. TOTAIN, Assoc. franç. avanc. sci. Congrès Nîmes, 41 sess. 1912, p. 810. — 7) G. R. ECCLES, Proc. Amer. Pharm. Assoc. (1888), p. 84 u. 382. — 8) H. M. GORDIN, Journ. Amer. Chem. Soc., *27*, 144 (1905); Ebenda, 1418; *31*, 1305 (1909); *33*, 1626 (1911). A. R. CUSHNY, Biochem. Zentr., *4*, Ref. 1276. — 9) H. W. WILEY, Amer. Chem. Soc., *11*, 557. WILEY u. H. E. HORTON, Proc. Amer. Assoc. Indianopolis (1890), p. 179. — 10) LLOYD, Journ. Pharm. et Chim. (5), *16*, 332 (1887). — 11) T. BANCROFT, Amer. Journ. Pharm. (4), *18*, 448 (1887). — 12) PYMAN, Journ. Chem. Soc., *105*, 1679 (1914).

mit $1(OCH_3)$ und $1\ N(CH_3)$. Von Atherospermum moschatum Labill. hatte schon 1861 ZEYHER (1) das seither nicht mehr untersuchte Atherospermin $C_{30}H_{40}N_2O_5$ (?) bekannt gemacht. PETRIE (2) isolierte aus der Rinde von Doryphora Sassafras ein Alkaloid $C_{18}H_{21}NO_4$, Doryphorin, F 115—117°.

Sodann sind eine größere Anzahl von Lauraceen als alkaloidführende Gewächse zu nennen. Von Nectandra Rodiaei Hook. wird das Bebeerin abgeleitet, welches bereits MACGLAGAN und TILLEY (3) aus der Rinde dieses Baumes („Green Heart") gewannen. Es ist identisch mit dem von Cissampelos Pareirae erwähnten Pellosin. Nach SCHOLTZ (4) hat die Base die Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_3$, enthält ein tertiäres N-Atom und eine (OH)-Gruppe. Das Alkaloid ist sehr leicht oxydierbar. SCHOLTZ erwähnt Befunde, wo sich in Pareirawurzel nur Spuren von Bebeerin ergaben, aber reichlich amorphes Alkaloid. Diesem Isobebeerin wäre das Skelett eines Benzyl-Isochinolins zugrundezulegen. Zuerst in Litsaea (Tetranthera) citrata, sodann durch GRESHOFF (5) in zahlreichen indischen Lauraceen nachgewiesen ist das Laurotetanin, nach FILIPPO (6) $C_{19}H_{23}NO_5$ oder $C_{16}H_{11}(OCH_3)_3(OH)_2NH$, welches in der Rinde enthalten ist. Die Rinde von Cryptocarya australis führt nach BANCROFT (7) ein noch nicht näher bestimmtes Alkaloid. Alkaloide fanden EIJKMAN und BOORSMA endlich in Rinde und Blättern der Lauracee Dehaasia squarrosa, sowie in der Rinde von Hernandia sonora L. aus der den Lauraceen nahestehenden Gruppe der Hernandiaceen (Bebirin?). ASTON (8) wies in Laurelia Novae Zealandiae drei Alkaloide nach: das Pukatein $C_{17}H_{17}NO_3$, F 200° und das Laurelin $C_{19}H_{21}NO_3$ sind krystallisierbar, das Laurepukin $C_{16}H_{19}NO_3$ (?) nur amorph erhalten. Die von QUIROGA (9) dargestellten, angeblich von Lauraceen stammenden Alkaloide Argin und Arginin, von welchen das letztere jedenfalls umzutaufen wäre, sind ungenügend beschrieben.

Die größte Mannigfaltigkeit erreichen die Alkaloide der Isochinolingruppe in der Familie der Papaveraceen, wo dieselben in zahlreichen, wohl noch lange nicht vollzählig bekannten Vertretern gefunden werden, und wo sich zu ihnen bei Papaver somniferum die Alkaloide der Morphingruppe zugesellen. Die Minderzahl der Isochinolinbasen der Papaveraceen, inclusive Fumariaceen, ist in ihrer Konstitution aufgeklärt, so daß es nötig wird, dieselben nach ihrer Provenienz anzuordnen. Die meisten sind von beschränkterem Vorkommen. Sehr verbreitet ist nur das Protopin, weniger das Chelerythrin, Sanguinarin, Chelidonin und einige andere Basen.

I. Gruppe der Corydalisbasen.

Die Wurzelknollen unserer Corydalis cava Schwgg. sind recht reich an Alkaloiden. GADAMER (10) gab die Gesamtmenge derselben auf 5% an. Die Lokalisation in den Geweben ist unbekannt; vielleicht finden sie sich

1) ZEYHER, Jahresber. Chem. (1861), p. 769. — 2) J. M. PETRIE, Proc. Linn. Soc. N. S. Wales, *37*, 139 (1912). — 3) D. MACGLAGAN u. T. TILLEY, Lieb. Ann., *48*, 106 (1843); *55*, 105 (1845); Journ. prakt. Chem., *37*, 247 (1846). — 4) M. SCHOLTZ, Ber. chem. Ges., *29*, 2054 (1896); Arch. Pharm., *244*, 555 (1906); *249*, 408 (1911). H. HILDEBRANDT, Arch. exp. Pathol., *57*, 279 (1907). M. SCHOLTZ, Verhandl. Naturf. Ges. (1906), II, *1*, 207. FR. FALTIS, Monatsh. Chem., *33*, 783 (1912). M. SCHOLTZ, Arch. Pharm., *250*, 684 (1912); *251*, 136 (1913); *252*, 513 (1914); *253*, 622 (1916). — 5) M. GRESHOFF, Ber. chem. Ges., *23*, 3537 (1890). — 6) J. D. FILIPPO, Arch. Pharm., *236*, 601 (1898). — 7) BANCROFT, Amer. Journ. Pharm. (4), *18*, 448 (1887). — 8) B. CR. ASTON, Journ. Chem. Soc., *97/98*, 1381 (1910). — 9) A. QUIROGA, Bull. Soc. Chim. (3), *15*, 787 (1896). — 10) J. GADAMER, Arch. Pharm., *240*, 19, 81 (1902).

in den Sekretschläuchen. Auch die Physiologie der Corydalisalkaloide ist noch unbearbeitet. Ursprünglich hatte man ein einziges Alkaloid in den Wurzelknollen von Corydalis cava und solida angegeben (WACKENRODER, 1826) (**1**); ZIEGENBEIN (**2**) trennte aus 10 kg Knollen folgende Quantitäten krystallisierter Alkaloide ab: 57 g Corydalin, 41 g Bulbocapnin, 6 g Corycavin, und 4 g Corybulbin. GADAMER (**3**) war imstande, acht verschiedene Alkaloide zu isolieren, von denen alle mit Ausnahme des Corytuberins eine morphinartige Wirkung haben. Man kann sie chemisch und pharmakologisch in die Gruppe des Corydalins, Coricavins und Bulbocapnins einteilen. Das Corydalin, dessen Kenntnis durch die Forschungen von DOBBIE und LAUDER, GADAMER, FREUND und JOSEPHI (**4**) gründlich vermittelt worden ist, entspricht der Formel $C_{22}H_{27}NO_4$; es enthält 4 OCH_3-Gruppen und steht zum Corybulbin als dessen Methoxylderivat in Beziehung, wie DOBBIE und LAUDER fanden. Das um 4 H ärmere Dehydrocorydalin gibt wie das Berberin gelbgefärbte Salze und eine krystallisierende Acetonverbindung. Das neben Hemipinsäure und m-Hemipinsäure bei der Permanganateinwirkung auf Corydalin entstehende Corydaldin $C_{11}H_{13}NO_3$ ist dem Noroxyhydrastinin sehr nahestehend, und wahrscheinlich dessen Dimethoxylester. DOBBIE und LAUDER kamen infolgedessen zu der folgenden, schließlich auch von GADAMER akzeptierten, Konstitutionsformel für das Corydalin:

Corydalin

Papaverin

Schreibt man die Papaverinformel (s. oben) in einer bestimmten Weise an, so wird die Analogie zum Corydalin unverkennbar. Die Synthese des Corydalins wurde durch PICTET und MALINOWSKI (**5**) ausgeführt.

Die Knollen von Corydalis cava enthalten nach SCHMIDT (**6**) auch Dehydrocorydalin $C_{22}H_{25}NO_5$, während Protopin nicht mit Sicherheit

1) WACKENRODER, Berzelius' Jahresber., *7*, 220 (1826). Später QUICKHOLDT, Arch. Pharm., *49*, 139 (1847). WICKE, Lieb. Ann., *137*, 274 (1866). R. REICHWALD, Chem. Zentr., 1889, I, 721. ADERMANN, Ebenda, 1891, I, 979. — **2**) ZIEGENBEIN, Arch. Pharm., *234*, 492 (1896). — **3**) J. GADAMER, Ebenda, *243*, 147 (1905). — **4**) J. DOBBIE u. A. LAUDER, Chem. News, *70*, 287 (1895); Proc. Chem. Soc., 1896/97, p. 101; *15*, 129 (1899); Journ. Chem. Soc., *61*, *62*, *65*, *67*, *71*, *75*, p. 670 (1899); *79*, 87 (1901); *81*, 157 (1902). J. GADAMER, Naturf. Ges. (1901), II, *2*, 626; Arch. Pharm., *239*, 39 (1901); *240*, 19, 81. E. SCHMIDT, Ebenda, *236*, 212. W. H. MARTINDALE, Ebenda, 214 (1898). M. FREUND u. JOSEPHI, Lieb. Ann., *277*, 1 (1893); Ber. chem. Ges., *25*, 2411 (1892). O. HAARS, Arch. Pharm., *243*, 165 (1905). GADAMER, Ebenda, *248*, 204 (1910); Ebenda, 681; Verh. Naturf. Ges. (1904), II, *1*, 212; Arch. Pharm., *254*, 295 (1916); Ber. dtsch. pharm. Ges., *29*, 156 (1919). LEGERLOTZ, Arch. Pharm., *256*, 123 (1918). — **5**) A. PICTET u. MALINOWSKI, Chem.-Ztg., *36*, 875 (1914). — **6**) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., *246*, 575 (1908).

nachzuweisen war. Hingegen konnte HEYL (1) aus den Knollen der blühenden Pflanze von Corydalis solida das später zu erwähnende Protopin isolieren. Das Corybulbin $C_{21}H_{25}NO_4$ enthält drei OCH_3-Gruppen und eine (OH)-Gruppe, welche an der Stelle eines der Methoxyle des Corydalins angenommen werden muß (2). DOBBIE und LAUDER konnten das Corybulbin in Corydalin überführen.

Isomer mit Corybulbin ist das von GADAMER aufgefundene Isocorybulbin. Sein analytisches Verhalten ist jenem des Corybulbins sehr ähnlich. Die Gruppe des Bulbocapnins umfaßt nach GADAMER die Alkaloide Bulbocapnin, Corytuberin und Corydin, wozu noch das in Dicentra pusilla entdeckte Dicentrin kommt. Bulbocapnin, durch FREUND und JOSEPHI entdeckt, hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{19}NO_4$, enthält eine Methoxylgruppe und drei (OH)-Gruppen. Seine Konstitution gibt GADAMER (3) durch folgendes Schema wieder, dem die Formelbilder von Corytuberin und Corydin beigefügt sind:

Bulbocapnin Corydin Corytuberin

GADAMER (4) hob auch hervor, daß das Bulbocapnin in seinen Reaktionen Ähnlichkeit mit dem Apomorphin besitzt (Grünfärbung durch Oxydation) und daß man durch die Zinkstaubdestillation der Vinylverbindung, die sich beim Abbau des Dibenzoyl-Bulbocapnins ergab, zu einem Äthylphenanthren gelangt, wie es PSCHORR aus Apomorphin erhielt. Möglicherweise liegt beiden Alkaloiden die gleiche Muttersubstanz $C_{17}H_{17}N$ zugrunde.

Das Corytuberin hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{21}NO_4 \cdot 5\,H_2O$, worin 2(OH)-Gruppen und $2(OCH_3)$-Gruppen anzunehmen sind. Wenn man das Dimethylsulfat des Corytuberin-Dimethylesters längere Zeit mit NaOH kocht, so wird eine Methinbase der beistehenden Form erhalten. Mit NaOH spaltet das Jodmethylat oder Dimethylsulfat derselben leicht Trimethylamin ab und liefert ein Vinyltetramethoxyphenanthren. Dieses ergibt bei der Permanganatoxydation eine Carbonsäure, aus der man durch Zinkstaubdestillation dasselbe α-Äthylphenanthren erhält, wie es aus Apomorphin darstellbar ist (5).

---

1) G. HEYL, Apoth.-Ztg., *25*, 36 (1910). — 2) D. BRUNS, Arch. Pharm., *241*, 634 (1904). F. PETERS, Arch. exp. Pathol., *41*, 130 (1904). — 3) J. GADAMER, Arch. Pharm., *249*, 498 (1911). O. HAARS, Ebenda, *243*, 154 (1905). J. GADAMER u. KUNTZE, Ebenda, *249*, 598 (1911). — 4) J. GADAMER, Chem.-Ztg., *34*, 1004 (1910); 88. Jahresber. Schles. Ges. vaterl. Kult. (1910), I, 48, Breslau 1911; Verh. Naturf. Ges. (1910), II, *1*, 44. — 5) J. GADAMER, Arch. Pharm., *249*, 503 (1911); Ebenda, 641.

Methinbase	Vinyltetramethoxyphenanthren	Tetramethoxyphenanthrencarbonsäure	α-Äthylphenanthren
OCH_3, OCH_3, OCH_3, OCH_3; $(CH_3)_2 \| N \cdot CH_2 \cdot CH_2$	OCH_3, OCH_3, OCH_3, OCH_3; $CH_2{:}CH$	OCH_3, OCH_3, OCH_3, OCH_3; COOH	$CH_3 \cdot CH_2$

Dies ist eine interessante Beziehung zu den Alkaloiden der Morphingruppe.

Corydin $C_{20}H_{23}NO_4$, ist nach GADAMER (1) der Monomethylester des Corytuberins.

Das Corycavin, mit dem sich zuletzt GAEBEL (2) beschäftigt hat, enthält kein Methoxyl und entspricht der Formel $C_{23}H_{23}NO_6$ oder $C_{23}H_{21}NO_6$. Es gehört in die Verwandtschaft des Protopins. Corycavamin ist eine amorphe Base der Zusammensetzung $C_{21}H_{21}NO_5$, deren Farbenreaktionen jenen des Corycavins sehr ähnlich sind. Ein weiteres amorphes Alkaloid unterscheidet GADAMER (3) als Corycavidin. Es kann als Corycavamin aufgefaßt werden, in dem die Dioxymethylengruppe durch zwei Methoxyle ersetzt ist. Die Formel ist $C_{22}H_{25}NO_5$. Das Pseudocorycavin von GAEBEL war ein Gemenge von Corycavin und Corycavidin (4).

Die übrigen Corydalis-Arten enthalten ganz andere Alkaloide. Aus der C. nobilis stellte BIRSMANN (5) das Corydalinobilin dar: $C_{22}H_{25}NO_5$. Alkaloidhaltig ist auch Cor. aurea (6). Aus den Knollen der chinesischen Cor. ambigua stellte MAKOSHI (7) Corydalin, Dehydrocorydalin, Corybulbin, Protopin und noch zwei andere Alkaloide dar. Das Chlorhydrat der einen dieser neuen Basen entsprach der Formel $C_{20}H_{18}NO_4Cl \cdot 2\ H_2O$. Die Knollen der japanischen Cor. Vernyi lieferten 0,13% Protopin, und vielleicht Dehydrocorydalin in einer Ausbeute von 0,013%. Auch RUPP und SCHMIDT (8) fanden in japanischen Corydalisknollen Protopin und gelbgefärbte Basen, die zu den Dehydrocorydalinen gehören.

II. Gruppe des Fumarins (Protopin).

Das Fumarin ist eines der am meisten verbreiteten Papaveraceenalkaloide. In den der Gattung Corydalis nächststehenden Gattungen Fumaria, Adlumia und Dicentra ist es das Hauptalkaloid. Sein Vorkommen in manchen Corydalis-Arten wurde schon erwähnt. Aus Fumaria officinalis isolierte schon 1832 PESCHIER (9) eine Base, die er Fumarin nannte. In neuerer Zeit machte SCHLOTTERBECK (10) darauf aufmerksam, daß das von ihm aus der Adlumia cirrhosa (fungosa Irm.) isolierte Alkaloid dem Protopin, welches in vielen anderen Papaveraceen angegeben worden ist, ebenso-

---

1) J. GADAMER, Arch. Pharm., *249*, 669 (1911). — 2) G. O. GAEBEL, Ebenda, *248*, 207 (1910). — 3) J. GADAMER, Ebenda, *249*, 30 (1911). — 4) J. GADAMER, Ebenda, p. 224. — 5) E. BIRSMANN, Chem. Zentr. (1893), I, 35. — 6) G. HEYL, Apoth.-Ztg., *25*, 137 (1910). — 7) K. MAKOSHI, Arch. Pharm., *246*, 381 u. 401 (1908). — 8) E. RUPP u. E. SCHMIDT, Verhandl. Naturf. Ges. (1906), II, *1*, 202. — 9) PESCHIER, Berzelius' Jahresber. (1832), p. 245. — 10) SCHLOTTERBECK, Ber. chem. Ges., *33*, 2799 (1900).

sehr entspricht wie dem Fumarin aus Fumaria und anderen Papaveraceen. HESSE (**1**) hatte 1872 die von ihm im Opium in kleiner Menge gefundene Base als Protopin benannt, und dieser Name hat aus Prioritätsgründen der Benennung Fumarin zu weichen. In verschiedenen Dicentra-Arten ist das Fumarin das Hauptalkaloid. GADAMER (**2**) fand bei Dicentra spectabilis in der Wurzel 1% davon; FISCHER und SOELL (**3**) konstatierten es als Hauptalkaloid neben zwei neuen noch nicht untersuchten Basen in den Knollen von Dicentra cucullaria. HEYL (**4**) fand es neben noch festzustellenden Begleitalkaloiden auch bei D. formosa DC. In D. pusilla aber ist nach ASAHINA (**5**) nur wenig Protopin vorhanden, und das Alkaloid Dicentrin vorwiegend. Mit Fumarin ist auch das von EIJKMAN (**6**) in Bocconia (Macleya) cordata hauptsächlich vorkommende Alkaloid, früher als Macleyin bezeichnet, identisch. Es wird hier nach SCHLOTTERBECK und BLOME (**7**) von β-Homochelidonin, wenig Chelerythrin und Sanguinarin begleitet. EIJKMAN fand Fumarin in der Wurzel von Sanguinaria canadensis. Weiter ist Fumarin bekannt von Glaucium corniculatum (**8**), von Bocconia frutescens L. (**9**), Glaucium flavum Cr. (**10**), Eschscholtzia californica (**11**), Stylophorum diphyllum (**12**), Chelidonium majus (**13**) und Papaver somniferum nach HESSE.

SCHMIDT und HOPFGARTEN (**14**) stellten für Protopin die Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ fest. Es hat den Charakter einer tertiären Base ohne Methoxylgruppen. DANCKWORTT (**15**) gelang es, festzustellen, daß man im Protopin zwei Dioxymethylengruppen anzunehmen hat. Unter den Oxydationsprodukten des Protopinmethins ließ sich Hydrastsäure feststellen.

Unter Vorbehalt ist nach PERKIN (**16**) für das Protopin, das in dem Kryptopin aus Opium einen sehr nahen Verwandten besitzt, folgendes Konstitutionsschema aufzustellen:

O >CH_2 O

CH_2 CH_2

CO N·CH_3

CH_2< O O CH_2

CH_2

Protopin

1) HESSE, Lieb. Ann., Suppl.Bd. VIII, p. 318 (1872). — **2**) GADAMER, Apoth.-Ztg., *16*, 621 (1901). — **3**) FISCHER u. SOELL, Chem. Zentr. (1903), I, 345. — **4**) G. HEYL, Arch. Pharm., *241*, 313 (1903). — **5**) Y. ASAHINA, Ebenda, *247*, 201 (1909). — **6**) EIJKMAN, Pharm. Journ. (3), *13*, 87 (1882); Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *3*, 182 (1884). MURRILL u. SCHLOTTERBECK, Ber. chem. Ges., *33*, 2802 (1900). — **7**) J. O. SCHLOTTERBECK u. W. H. BLOME, Pharm. Rev., *23*, 310 (1905). — **8**) J. A. BATTANDIER, Compt. rend., *114*, 1122 (1892). — **9**) Derselbe, Ebenda, *120*, 1276 (1895). — **10**) MARPMANN, Apoth.-Ztg., *15*, 746 (1900). R. FISCHER, Arch. Pharm., *239*, 421 (1901). — **11**) R. FISCHER, l. c. — **12**) SCHLOTTERBECK u. WATKINS, Ber. chem. Ges., *35*, 7 (1902). E. SCHMIDT u. SELLE, Arch. Pharm., *228*, 441 (1890). SCHMIDT u. KÖNIG, Ebenda, *231*, 136 (1893). — **13**) SELLE, l. c. M. WIRTGEN, Ebenda, *239*, 438 (1901). — **14**) E. SCHMIDT, Ebenda, *239*, 395 (1901). K. HOPFGARTNER, Monatsh. Chem., *19*, 179 (1898). — **15**) P. W. DANKWORTT, Arch. Pharm., *250*, 590 (1912). — **16**) W. H. PERKIN jun., Journ. Chem. Soc., *109*, 815 (1916).

In Dicentra pusilla S. et Z. bildet nach ASAHINA (**1**) das Dicentrin $C_{20}H_{21}NO_4$ das Hauptalkaloid. Das von HEYL in Dicentra formosa gefundene Alkaloid von F 168,5—169° dürfte damit übereinstimmen. Es enthält 2 (OCH_3)-Gruppen und die Gruppe $: N \cdot CH_3$. GADAMER (**2**) folgert aus den physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften des Dicentrins, daß demselben die Konstitution:

OCH_3
OCH_3
H_2 H
CH_3N O CH_2
H_2 O
H_2

zukommt. Bei Adlumia kommt nach SCHLOTTERBECK und WATKINS (**3**) ein Alkaloid Adlumin $C_{31}H_{39}NO_{12}$ oder $C_{31}H_{41}NO_{12}$ vor, das 2 (CH_3O)-Gruppen enthält; daneben eine Base Adlumidin $C_{30}H_{29}NO_9$.

III. Gruppe des Chelidonins.

Die Papaveraceen der Gattungen Chelidonium, Eschscholtzia, Stylophorum, Glaucium, Sanguinaria und Bocconia enthalten eine Reihe von Alkaloiden in verschiedenen Mischungsverhältnissen, von denen das Sanguinarin bereits 1828 von DANA (**4**), das Chelidonin 1824 durch GODEFROY und POLEX (**5**), das Chelerythrin 1839 durch PROBST (**6**), die übrigen erst in neuerer Zeit bekannt geworden sind und teilweise noch nicht ausreichend geklärt erscheinen.

Das Chelidonin, nach SCHMIDT und HENTSCHKE (**7**) von der Zusammensetzung $C_{20}H_{19}NO_5$, H_2O, ist konstatiert im Kraute (Milchsaft) von Chelidonium majus und Stylophorum diphyllum. Seine Konstitution ist unbekannt. MASING (**8**) gewann aus Chelidonium 0,3—1,0% Chelidonin. Es gibt mit Phenolen, z. B. Guajacol, und Schwefelsäure Farbenreaktionen (**9**).

Als Homochelidonine wurden durch SELLE und SCHMIDT (**10**) drei Basen der Zusammensetzung $C_{21}H_{23}NO_5$ bezeichnet, deren Beziehungen zum Chelidonin noch nicht bekannt sind. α-Homochelidonin, nach GADAMER (**11**) $C_{21}H_{23}NO_5$, und β-Homochelidonin, welches nach GADAMER in Allokryptopin umzutaufen ist, beide unterschieden durch ihren Schmelzpunkt, fidnen sich gemeinsam in der Wurzel von Chelidonium; nach WINTGEN (**12**) kommt auch γ-Chelidonin daselbst vor. Bocconia cordata enthält

---

1) Y. ASAHINA, Arch. Pharm., *247*, 201 (1909). — **2**) J. GADAMER, Ebenda, *249*, 680 (1911). — **3**) SCHLOTTERBECK u. WATKINS, Chem. Zentr. (1903), I, 1142. — **4**) DANA, Berzelius' Jahresber., *9*, 221 (1830). J. SCHIEL, Lieb. Ann., *43*, 233 (1842). — **5**) GODEFROY, Journ. de Pharm., *10*, 635 (1824). POLEX, Lieb. Ann., *16*, 77. — **6**) PROBST, Ebenda, *29*, 120 (1839). — **7**) SCHMIDT u. HENTSCHKE, Tagebl. Naturf.Vers. (1885), p. 376. — **8**) E. MASING, Arch. Pharm., *208*, 224 (1876). EIJKMAN, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *3*, 190 (1884). — **9**) BATTANDIER, Compt. rend., *120*, 270 (1895). TYRER, Apoth.-Ztg., *12*, Nr. 52 (1897). — **10**) E. SCHMIDT u. SELLE, Arch. Pharm., *228*, 441 (1890). — **11**) J. GADAMER, Ebenda, *257*, 298 (1919). — **12**) M. WINTGEN, Ebenda, *239*, 438 (1901).

β-Homochelidonin; nach SCHLOTTERBECK und BLOME (1) handelt es sich wahrscheinlich um ein Substanzgemisch. Sanguinaria enthält nach KÖNIG (2) β- und γ-Homochelidonin; Adlumia nach SCHLOTTERBECK und WATKINS β-Homochelidonin. Eschscholtzia führt β- und γ-Homochelidonin (3), Bocconia frutescens β-Homochelidonin, mit dem wahrscheinlich BATTANDIERS Bocconin identisch ist (MURRILL und SCHLOTTERBECK) (4). Bemerkenswert ist, daß JOWETT und PYMAN (5) γ-Homochelidonin neben Canadin in der Rinde der Rutacee Xanthoxylum brachyacanthum nachgewiesen haben.

Sanguinarin ist zuerst aus Sanguinaria canadensis bekannt geworden, und ist von Chelerythrin nach KÖNIG und TIETZ (6) sicher verschieden. Es kommt ferner vor bei Stylophorum diphyllum und Bocconia cordata (7). Das freie Alkaloid, farblose Krystalle der Zusammensetzung $C_{20}H_{15}NO_4$, ist wenig luftbeständig. Seine Salze sind rot gefärbt, woher die Farbe des Sanguinaria-Milchsaftes herrührt, welcher chelidonsaures und äpfelsaures Sanguinarin enthält (8). Man erhält nach DODD (9) 1,07% Sanguinarin aus der Sanguinariawurzel. Im Chelidonium-Milchsafte ist diese Base bisher noch nicht nachgewiesen worden.

Chelerythrin $C_{21}H_{17}NO_4$ ist außer seinem bekannten Vorkommen in dem orangefarbenen Milchsafte von Chelidonium noch in reichlicher Menge in der Wurzel von Eschscholtzia (BATTANDIER) vorhanden; auch in Bocconia cordata findet sich etwas Chelerythrin (SCHLOTTERBECK). Nachgewiesen ist es endlich in Bocconia frutescens und Sanguinaria. Die Früchte von Chelidonium lieferten ORLOW (10) 0,06%, die Wurzel bis 0,005% Chelerythrin. Das Alkaloid kommt auch in Glaucium flavum vor. Chelerythrin bildet farblose Krystalle, die aber schon durch die Kohlensäure der Luft gelb gefärbt werden. Seine Salze sind citronengelb gefärbt. Erwähnt sei, daß MOLISCH (11) gezeigt hat, daß man durch Zusatz von HCl die Chelidoniumalkaloide in den Milchröhren in situ in mikroskopischen Krystallen abscheiden kann, wodurch deren Lokalisation nachgewiesen wird. Nach TIETZ kann man das Chelerythrin als Sanguinarinmethylester auffassen, was aber noch nachzuweisen bleibt. Das Chelerythrin besitzt zwei Methoxylgruppen (12).

ORLOW (13) hatte von Chelidonium noch die Alkaloide Chelidoxanthin und Chelilysin in sehr kleiner Menge angegeben. Das erstere hat sich, wie schon erwähnt, als mit Berberin identisch herausgestellt.

Glaucium flavum enthält das von R. FISCHER (14) unterschiedene Glaucin $C_{21}H_{25}NO_4$. Nach den Untersuchungen von GADAMER (15) steht diese Base dem Dicentrin sehr nahe, indem es an Stelle der Dioxymethylengruppe zwei Methoxyle führt:

---

1) J. O. SCHLOTTERBECK u. W. H. BLOME, Pharm. Rev., *23*, 310 (1905). — 2) KÖNIG, Dissert. Marburg (1890). KÖNIG u. TIETZ, Arch. Pharm., *231*, 145 (1893). — 3) R. FISCHER u. TWEEDEN, Chem. Zentr. (1903), I, 345. — 4) MURRILL u. SCHLOTTERBECK, Ber. chem. Ges., *33*, 2802 (1900). „Bocconin“: BATTANDIER, Compt. rend., *120*, 1276 (1895). — 5) H. A. JOWETT u. FR. L. PYMAN, Journ. Chem. Soc., *103*, 290 (1913). — 6) KÖNIG u. TIETZ, Arch. Pharm., *231*, 145 (1893). — 7) EIJKMAN, Ber. chem. Ges., *17*, Ref. p. 442 (1884); Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *3*, 182 (1884). — 8) Vgl. auch T. KOZNIEWSKI, Anzeig. Akad. Krakau (1910), A, 235. — 9) DODD, Ztsch. österr. Apoth.Vereins, *21*, 291 (1883). CARPENTER, Pharm. Journ. (4), *51*, 171 (1879). L. FRANK, Amer. Journ. Pharm., *53*, 273 (1881). — 10) ORLOW, Chem. Zentr. (1895), II, 305. — 11) H. MOLISCH, Studien über den Milchsaft u. Schleimsaft der Pflanzen (1901), p. 71. — 12) Nach KARRER kann Chelerythrin auch in der Zusammensetzung $C_{21}H_{19}NO_5$ auftreten mit 2 H mehr; vgl. Ber. chem. Ges., *50*, 212 (1917). Wahrscheinlich ist ein basisches O-Atom anzunehmen. — 13) ORLOW, Chem. Zentr. (1894), II, 1054. — 14) R. FISCHER, Arch. Pharm., *239*, 421 (1901). — 15) J. GADAMER, Ebenda, *249*, 498 (1911); Ebenda, 680.

OCH_3 OCH_3 H_2 H CH_3N OCH_3 H_2 OCH_3 H_2

Nach GADAMER (1) kommt Glaucin auch bei Corydalis cava vor.

Dicentrin und Glaucin gehören als eigene Untergruppe in die Verwandtschaft des Corytuberins und Bulbocapnins. Von Stylophorum diphyllum gaben SCHLOTTERBECK und WATKINS (2) als weitere Alkaloide das Stylopin $C_{19}H_{19}NO_5$ und Diphyllin an. In der in der Bretagne kultivierten Eschscholtzia california fand BRINDEJONC (3) im Widerspruche zu den Befunden von FISCHER ein einziges Alkaloid, das er Jonidin nennt und dessen Reaktionen er beschreibt; Zusammensetzung und konstitutive Merkmale wurden nicht mitgeteilt.

Die Papaver-Arten enthalten vollkommen eigenartige Alkaloide. Papaver Rhoeas führt das bereits durch HESSE (4) angegebene Rhoeadin, welches in allen Teilen diese Pflanze, sowie in den Samenkapseln von P. somniferum nachgewiesen wurde und im käuflichen Opium einen ganz geringfügigen Bestandteil bildet. Das Alkaloid besitzt die Formel $C_{21}H_{21}NO_6$; es ist im übrigen wenig untersucht. Das Rhoeagenin ist ein Isomerisationsprodukt des Rhoeadins. Nach den Untersuchungen von PAVESI (5) ist das in Pap. dubium vorkommende Alkaloid von Rhoeadin verschieden, und als Aporein, der Zusammensetzung $C_{18}H_{16}NO_2$, zu unterscheiden. Die Ausbeute beträgt 0,004—0,025%. Es ist nicht krystallisierbar und liefert mit HCl eine isomere Base, Aporeidin. Aporeidin soll wahrscheinlich ein Begleitalkaloid im Milchsaft von Papaver dubium darstellen. Papaver hybridum und apulum fand PAVESI alkaloidfrei. In Pap. orientale und lateritium fand GADAMER (6) einen Gehalt an Alkaloiden von 0,33% resp. 0,5%. Außer Thebain und Isothebain waren Protopin und Glaucidin zugegen.

IV. Gruppe des Papaverins und Narkotins.

Eine letzte Reihe von Isochinolinbasen ist in ihrem Vorkommen auf den Milchsaft von Papaver somniferum beschränkt und bildet integrierende Bestandteile des käuflichen Opiums, welches in reinstem Zustande aus dem eingetrockneten Milchsafte dieser Pflanze besteht, der durch Einschnitte in die grüne Kapsel zum Austritt gebracht worden ist. Das Opium enthält außerdem eine zweite Gruppe von Basen, deren Typus das Morphin ist und die im nächsten Paragraphen ihre Darstellung gesondert finden soll.

---

1) J. GADAMER, Arch. Pharm., *249*, 224 (1911). — 2) SCHLOTTERBECK u. WATKINS, Ber. chem. Ges., *35*, 7 (1902). — 3) G. BRINDEJONC, Bull. Soc. Chim. (4), *9*, 97 (1911). — 4) O. HESSE, Lieb. Ann., Suppl.bd. IV, p. 50 (1865); Ebenda, *140*, 145 (1866); *149*, 35 (1869). — 5) V. PAVESI, Chem. Zentr. (1905), I, 826; Atti Istit. Bot. Pavia, *9*, 45 (1906) u. 183 (1911); Gazz. chim. ital., *37*, I, 629 (1907); Rivista Sanitar. Piacentina, II, Nr. 6—10 (1913); Gazz. chim. ital., *44*, I, 398 (1914). — 6) J. GADAMER, Arch. Pharm., *249*, 39 (1911); *252*, 274 (1914).

Der Gehalt an Gesamtalkaloiden im Handelsopium kann 20% der Substanz weit übersteigen; es liegen Salze dieser Basen vor: hauptsächlich mekonsaure Salze. Da aber die Opiumasche sehr reich an Schwefelsäure ist [Warden (1) gibt von der Opiumasche 37% K_2O, 23,1% SO_4, 10,9% P_2O_5 an], so könnte man auch an die Gegenwart einer gewissen Menge von Alkaloidsulfaten denken; überdies ist durch Brown (2) etwas Essigsäure im Opium nachgewiesen. Die weitaus größte Menge der Gesamtbasen entfällt auf die Morphingruppe, und der Morphingehalt allein kann mehr als 20% der Opiumsubstanz betragen. Das in größter Menge im Opium nachweisbare Alkaloid der Isochinolingruppe ist das Narkotin, welches im persischen Opium nach Howard (3) 2½% ausmacht. Ein guter Teil der hierher zu zählenden Basen ist noch unzureichend studiert. Am besten kennt man das Papaverin, Narkotin und Narcein, von denen sich einige weitere Alkaloide ableiten lassen.

Das Papaverin, ein von Merck (4) in geringer Menge im Opium vorgefundenes Alkaloid (Ausbeute kaum 1%), das man sonst im Pflanzenreiche noch nicht konstatiert hat, wird aus den Mutterlaugen des Morphins als schwerlösliches Dioxalat mit Oxalsäure abgeschieden; es ist dem Hydroberberin isomer: $C_{20}H_{21}NO_4$. Die schönen Untersuchungen von G. Goldschmiedt (5) haben seine Konstitution vollständig klargelegt, und es war das Papaverin die erste Pflanzenbase, deren Kohlenstoffkern als Isochinolin sichergestellt werden konnte. Jodwasserstoff spaltet aus Papaverin 4 OCH_3-Gruppen ab.

In der Kalischmelze ergibt die Base einen N-haltigen und einen N-freien Komplex. Der erstere gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Metahemipinsäure und Cinchomeronsäure, und erwies sich als Dimethoxyisochinolin:

CH_3O, CH_3O, N → CH_3O, CH_3O, COOH, COOH + COOH, COOH, N

Dimethoxy-Isochinolin — m-Hemipinsäure — Cinchomeronsäure

Chinolin gibt unter gleichen Bedingungen Chinolinsäure:

COOH, COOH, N und Oxalsäure.

Der N-freie Komplex aus dem Papaverin erwies sich als Dimethylhomobrenzcatechin, welches bei der Oxydation Veratrumsäure liefert:

CH_3, OCH_3, OCH_3 → COOH, OCH_3, OCH_3; COOH, COOH, COOH, N

Veratrumsäure — 1, 2, 3-Pyridincarbonsäure

1) Warden, Ber. chem. Ges., *11*, 1837 (1878). — 2) D. Brown, Pharm. Journ. (1876), p. 246. — 3) Howard, Ebenda, p. 721. — 4) G. Merck, Lieb. Ann., *66*, 125 (1848); *72*, 50 (1850). Hesse, Ebenda, *153*, 75 (1870). — 5) G. Goldschmiedt, Monatsh. Chem., *4*, 704 (1883); *6*, 372 (1885) u. Ebenda, 954; *7*, 485; Chem. Zentr. (1888), II, 1269; Monatsh. Chem., *9*, 62 (1888). Pictet u. Kramers, Chem. Zentr. (1903), I, 844.

Da Papaverin mit Permanganat oxydiert 1,2,3-Pyridincarbonsäure gibt, so muß die Verknüpfung des Isochinolin- und des Benzolkomplexes folgendermaßen gedacht werden:

Papaverin oder Tetramethoxybenzyl-Isochinolin:

OCH_3

OCH_3

CH_2

N

OCH_3

OCH_3

Die Formel enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom; in der Tat ist reines Papaverin, wie GOLDSCHMIEDT nachwies, optisch inaktiv.

Die vollständige Synthese des Papaverins wurde in neuerer Zeit durch PICTET und GAMS (**1**) ausgeführt. Ausgehend vom Veratrol und Vanillin wurden Amino-Acetoveratron-Chlorhydrat $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_3Cl$ und Homoveratroylchlorid $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COCl$ dargestellt, deren Verbindung durch Reduktion in das Homoveratroyl-Oxy-Homoveratrylamin $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$ übergeführt wird, welches durch kurze Behandlung mit Phosphorpentoxyd in Papaverin $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_2 \cdot CH : CH \cdot N : C \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$ umzuwandeln ist.

Über die Reaktionen des Papaverins ist die Zusammenstellung von REICHARD (**2**) einzusehen. Doch gibt, wie PICTET (**3**) gezeigt hat, synthetisches Papaverin weder die violette Färbung mit kalter konzentrierter H_2SO_4, noch die anderen Farbenreaktionen; diese beruhen auf einer Beimengung von Kryptopin zu dem aus Opium hergestellten Papaverin. Die Farbenreaktion mit Kaliumferricyanid soll Papaverin nur noch mit Sanguinarin teilen (**4**). Bei mäßiger Einwirkung von saurer Permanganatlösung geht Papaverin in das von GOLDSCHMIEDT gleichfalls hergestellte Papaveraldin über, das einen ketonartigen Aufbau hat: an der Stelle der den Isochinolinkern mit dem Benzolkern verbindenden CH_2-Gruppe steht eine CO-Gruppe. Nach DOBSON und PERKIN (**5**) ist nun das von SMITH (**6**) im Opium entdeckte Xanthalin nichts anderes als Papaveraldin, und die von SMITH aufgestellte Formel $C_{37}H_{36}N_2O_9$ ist in $C_{20}H_{19}NO_5$ umzuändern. Durch Reduktion des Papaverins erhielt bereits GOLDSCHMIEDT ein Tetrahydropapaverin. Dasselbe wird wegen der Möglichkeit Beziehungen von Corydalin und Papaverin herzustellen, von Bedeutung sein (**7**).

Für das Laudanosin $C_{21}H_{27}NO_4$, ein in sehr kleiner Menge im Opium vorkommendes Alkaloid (HESSE 1871) (**8**), haben PICTET und ATHANASESCU (**9**)

---

1) A. PICTET u. A. GAMS, Compt. rend., *149*, 210 (1909); Ber. chem. Ges., *42*, 2943 (1909). — **2**) C. REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *48*, 288 (1907). — **3**) A. PICTET u. G. H. KRAMERS, Ber. chem. Ges., *43*, 1329 (1910). — **4**) WARREN, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 2402 (1915). — **5**) B. DOBSON u. W. H. PERKIN jun., Journ. Chem. Soc., *99*, 135 (1911). Papaveraldin: MASON u. PERKIN jun., Ebenda, *105*, 2013 (1914). — **6**) T. u. H. SMITH, Pharm. Journ., *53*, 793 (1893). — **7**) Vgl. A. PICTET u. ST. MALINOWSKI, Ber. chem. Ges., *46*, 2688 (1913). Reduktion von Papaverin: FR. L. PYMAN u. W. C. REYNOLDS, Journ. Chem. Soc., *97*, 1320 (1910); *107*, 176 (1915). — **8**) HESSE, Lieb. Ann., Suppl.bd., VIII, p. 318 (1871). — **9**) A. PICTET u. ATHANASESCU, Ber. chem. Ges., *33*, 2346 (1900); Compt. rend., *131*, 689 (1900).

nachzuweisen vermocht, daß es mit der rechtsdrehenden Modifikation des N-Methyltetrahydropapaverins identisch ist:

OCH_3 OCH_3
CH_2 — CH_3N CH_2 CH_2 OCH_3 OCH_3

Die gelungene Synthese von Laudanosin aus Homoveratrylamin $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ und dem Chlorid der Homoveratrumsäure $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COCl$ durch PICTET und FINKELSTEIN (**1**) war die erste vollständige Synthese eines Opiumalkaloides. Das gleichfalls von HESSE (**2**) entdeckte Laudanin ist vom Laudanosin dadurch verschieden, daß es an der Stelle einer Methoxylgruppe ein Hydroxyl enthält; Laudanosin ist mithin der Methyläther des Laudanins $C_{20}H_{25}NO_4$. Das später von HESSE (**3**) bekannt gegebene Opiumalkaloid Laudanidin ist die zum Laudanin gehörige linksdrehende Modifikation, während Laudanin die racemische Form darstellt (**4**). Das von DECKER und EICHLER (**5**) künstlich gewonnene Pseudolaudanin unterscheidet sich vom Laudanin durch eine andere Stellung der freien (HO)-Gruppe:

Laudanin

OH OCH_3
CH_2 — H CH_3N H_2 H_2 OCH_3 OCH_3

Pseudolaudanin

OCH_3 OCH_3
CH_2 — H CH_3N H_2 H_2 OH OCH_3

Das nach HESSE (**6**) gleichfalls isomere Kodamin wurde noch nicht aufgeklärt.

Narkotin, welches wie die früher erwähnten Alkaloide meist weniger als 1% des käuflichen Opiums bildet, wurde daraus schon durch ROBIQUET (**7**) abgeschieden; es ist gleichfalls eine dem Papaver-Milchsaft eigen-

1) A. PICTET u. M. FINKELSTEIN, Compt. rend., *148*, 925 (1909); Ber. chem. Ges., *42*, 1979 (1909). Oxydation von Laudanosin: FR. L. PYMAN, Journ. Chem. Soc., *95*, 1266 (1909). Abbau: H. DECKER u. L. GALATTY, Ber. chem. Ges., *42*, 1179 (1909). Hydroxylaudanosin: J. GADAMER, Arch. Pharm., *249*, 680. — **2**) HESSE, Lieb. Ann., *153*, 53 (1870). GOLDSCHMIEDT, Monatsh. Chem., *13*, 691 (1892). — **3**) HESSE, Lieb. Ann., *282*, 208 (1904). — **4**) HESSE, Journ. prakt. Chem., *65*, 42 (1902). — **5**) H. DECKER u. TH. EICHLER, Lieb. Ann., *395*, 377 (1913). — **6**) HESSE, Ebenda, *153*, 53; Suppl.bd. VIII, p. 272. — **7**) ROBIQUET, Ann. Chim. et Phys. (2), *5*, 83 (1817).

tümliche Substanz, da die Angaben über Vorkommen in Aconitumknollen sehr zweifelhafter Natur sind (**1**). Es liegt im Opium zum größten Teile als freie Base vor, die bei der Extraktion des Opiums mit Wasser fast gänzlich zurückbleibt. In konzentrierter Schwefelsäure gelöstes Narkotin gibt beim Erwärmen mit Zusatz von $FeCl_3$ oder $NaNO_2$ oder etwas HNO_3 dunkelrote Farbenreaktionen; mit Rohrzucker und Schwefelsäure nach WANGERIN (**2**) eine blauviolette Färbung. Ein Verfahren zur quantitativen Narkotinbestimmung stammt von VAN DER WIELEN (**3**). Das Narkotin, dessen Formel $C_{22}H_{23}NO_7$ MATHIESEN und FOSTER (**4**) bestimmten, geht beim Erhitzen mit Essigsäure auf 130° in das von SMITH (**5**) aus dem natürlichen Opium zuerst angegebene G n o s k o p i n über; ein Alkaloid, das man nach RABE und MACMILLAN (**6**) als die racemische Form anzusehen hat, zu der Narkotin als die in neutraler Lösung linksdrehende optisch aktive Modifikation gehört. Gnoskopin dürfte im Milchsaft ursprünglich nicht vorhanden sein, und erst bei der Aufbereitung des Opiums durch Racemisierung aus dem Narkotin entstehen. Das von HESSE in Opium entdeckte Hydrokotarnin ist ein hydrolytisches Spaltungsprodukt von Narkotin, welches daraus neben Opiansäure entsteht. Narkotinmethyljodid, mit Alkalien erhitzt, liefert Narcein (**7**), eine gleichfalls schon lange gekannte Opiumbase. Die wichtige Spaltung, welche das Narkotin bei verschiedenen Oxydationen erleidet:

Narkotin: Opiansäure Kotarnin

$$C_{22}H_{23}NO_7 + O + H_2O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{12}H_{15}NO_4$$

in Opiansäure und Kotarnin, wurde in den grundlegenden Arbeiten von WÖHLER (**8**) dargelegt. Kotarnin liefert bei der Oxydation die von WÖHLER und ANDERSON entdeckte einbasische Apophyllensäure, die VONGERICHTEN (**9**) als ein methyliertes betainartiges Derivat der Cinchomeronsäure erkannte:

$CH_3 \cdot N \langle {CH \cdot CH \atop CH : C(CO)} \rangle C \cdot COOH$. (N und CO über O verbunden)

Ein weiteres Oxydationsprodukt des Kotarnins mit Permanganat ist die zweibasische Kotarnsäure, welche ROSER (**10**) als Methyl-Methylentrioxyphthalsäure erklärte:

$CH_2\langle {O \atop O} \rangle C_6H(OCH_3)(COOH)_2$ (Ring mit O, O, COOH, COOH, OCH_3)

Infolgedessen wird die Konstitution von Kotarnin (**11**) in folgender Form

---

1) T. u. A. SMITH, Pharm. Journ. (2), *5*, 317 (Akonellin). — **2**) WANGERIN, Chem. Zentr. (1904), II, 772. Reaktionen: C. REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *48*, 44 (1907). — **3**) VAN DER WIELEN, Chem. Zentr. (1903), I, 938. — **4**) MATHIESEN u. FOSTER, Lieb. Ann., Suppl.bd. I, p. 330 (1862), II, 377 (1863). — **5**) T. u. A. SMITH, Pharm. Journ. (9), *82* (1878); *52*, 795 (1893). — **6**) P. RABE u. MC MILLAN, Ber. chem. Ges., *43*, 800 (1910). β-Gnoskopin: HOPE u. ROBINSON, Journ. Chem. Soc., *105*, 2085 (1914). — **7**) ROSER, Lieb. Ann., *247*, 167; Ber. chem. Ges., *32*, 2974. FREUND u. FRANKFORTER, Lieb. Ann., *277*, 20. FRANKFORTER u. KELLER, Amer. Chem. Journ., *22*, 61. — **8**) LIEBIG u. WÖHLER, Journ. prakt. Chem., *27*, 97 (1842). WÖHLER, Pogg. Ann., *61*, 532 (1844); Lieb. Ann., *50*, 1 (1844). — **9**) VONGERICHTEN, Ebenda, *210*, 79 (1881). — **10**) ROSER, Lieb. Ann., *249*, 156 (1888); *254*, 334 (1889). — **11**) Kotarninsynthese: A. H. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *97*, 1208 (1910). E. HOPE u. R. ROBINSON, Journ. Chem. Soc., *99*, 1153 (1911). H. DECKER, Verh. Naturf.Ges. (1911), II, *1*, 184; Lieb. Ann., *395*, 328 (1913). Ferner HOPE u. ROBINSON, Journ. Chem. Soc., *99*, 2114 (1911). D. B. DOTT, Pharm.

angenommen: $CH_2\langle^{O}_{O}$ [Ring] CH_2, CH_2, $-CHO$, NH, CH_3O, CH_3 Hieraus kommt es bei der

Salzbildung zur Formierung des Pyridinringes, z. B.:

$CH_2\langle^{O}_{O}$ [Ring] CH_2, CH_2, $N\langle^{CH_3}_{Cl}$, CH_3O. Durch Reduktion der Kotarninsalze erhält

man Salze des Hydrokotarnins. Das Chlorhydrat entspricht der Form

$CH_2\langle^{O}_{O}$ [Ring] CH_2, CH_2, $N \langle CH_3, Cl, H$, OCH_3, CH_2. Das N-freie Spaltungsstück des Kotarnins,

die Opiansäure, ist eine Aldehydsäure mit $2(OCH_3)$ Gruppen, welche mit Natronkalk destilliert Methylvanillin gibt. Deswegen hat sie die Konstitution

CHO, $COOH$, OCH_3, OCH_3 [Benzolring]. Ein Reduktionsprodukt dieser Säure ist das Mekonin,

welches in sehr kleiner Menge nativ im Opium vorkommt, und nach FREUND (1) auch in der Hydrastiswurzel zu finden ist. Mekonin ist die

lactonartige Verbindung der Form: [Benzolring] $-CH_2\rangle O$, $-CO$, $\cdot OCH_3$, $\dot{O}CH_3$, welche von dem zur

Opiansäure gehörenden Alkohol abzuleiten ist. Aus diesen Daten konnte das Konstitutionsschema des Narkotins gewonnen werden, wobei die Stellung der (O_2CH_2)-Gruppe und der Methoxyle durch die Arbeiten von FREUND (2) aufgeklärt worden ist. Hydrastin und Narkotin stehen in nächster Beziehung, indem letzteres als Methoxy-Hydrastin zu gelten hat.

Journ. (1907). M. FREUND u. H. REITZ, Ber. chem. Ges., *39*, 2219 (1906). FREUND u. K. LEDERER, Ebenda, *44*, 2353 (1911). HOPE u. ROBINSON, Journ. Chem. Soc., *103*, 361 (1913).

1) FREUND, Ber. chem. Ges., *22*, 456 (1889); Lieb. Ann., *271*, 311. — 2) M. FREUND u. F. BECKER, Ber. chem. Ges., *36*, 1521 (1903).

CH₂ — O — / O — ; CH₂ ; CH₂ ; N · CH₃ ; CH₃O CH ; CH — O ; · CO ; · OCH₃ ; OCH₃

Die der Dioxymethylengruppe benachbarte Methoxylgruppe fehlt im Hydrastin (**1**).

Kotarnin und Mekonin, die beide synthetisch zugänglich sind, lassen sich nach PERKIN (**2**) in methylalkoholischer Lösung leicht zu Gnoskopin oder (d, l)-Narkotin vereinigen. Elektrolytische Reduktion von Narkotin führt zu Tetrahydronarkotin (**3**).

Isonarkotin ist eine Base, welche LIEBERMANN (**4**) bei der Kondensation von Hydrokotarnin und Opiansäure erhielt. Die Konstitution dieses Isomeren von Narkotin hat FREUND (**5**) aufgeklärt. Bei Behandlung von Narkotin mit verdünnter Essigsäure entsteht, wie RABE (**6**) fand, nicht nur das racemische Gnoskopin, sondern ganz analog, wie aus Cinchonin Cinchotoxin hervorgeht, eine Ketonbase, das Nornarcein von der Konstitution

CH₂ — O — / O — ; CH₂ ; CH₂ ; NH · CH₃ ; CH₂ ; CO ; · COOH ; · OCH₃ ; OCH₃

Über die Konstitution des natürlichen Hydrokotarnins wurde bereits berichtet.

Oxynarkotin $C_{22}H_{23}NO_8$, welches BECKETT und WRIGHT (**7**) im Opium auffanden, besitzt ein O-Atom mehr als Narkotin und liefert bei der

---

1) Zusammenhang: P. RABE u. A. MAC MILLAN, Lieb. Ann., *377*, 223. — **2**) W. H. PERKIN jun. u. R. ROBINSON, Journ. Chem. Soc., *99*, 775 (1910). — **3**) C. FINZI u. M. FREUND, Ber. chem. Ges., *45*, 2322 (1912). — **4**) LIEBERMANN, Ebenda, *29*, 184 u. 2040 (1896). — **5**) M. FREUND u. K. FLEISCHER, Ebenda, *45*, 1171 (1912). E. G. JONES, PERKIN jun., R. ROBINSON, Journ. Chem. Soc., *101*, 257 (1912). — **6**) P. RABE, Ber. chem. Ges., *40*, 3280 (1907). — **7**) BECKETT u. WRIGHT, Journ. Chem. Soc., *29*, 461 (1875).

Spaltung Kotarnin und Hemipinsäure

· COOH
· COOH
· OCH$_3$
OCH$_3$

Es ist demnach ein Narkotin, in welchem der Opiansäurerest durch einen Hemipinsäurerest ersetzt ist:

CH$_2$
CH$_2$<O·/O·
CH$_2$
N · CH$_3$
OCH$_3$ CH
CO
· COOH
· OCH$_3$
OCH$_3$

Das Narcein, welches durch PELLETIER (1) zuerst aus Opium dargestellt worden ist, findet sich darin nur zu 0,1—0,2%. WINCKLER (2) wies Narcein auch in reifen Mohnkapseln nach. Festes Narcein gibt mit verdünnter Jodlösung eine blaue Reaktion, Lösungen von Narcein blaurote Färbung mit Chlorwasser und Ammoniak nach VOGEL (3), und verschiedene Farbenreaktionen mit Schwefelsäure und Phenolen (Resorcin, Tannin u. a.) nach WANGERIN (4). Die Zusammensetzung von Narcein ist, wie FREUND und FRANKFORTER (5) zeigten, $C_{23}H_{27}NO_8$, 3 H_2O. ROSER (6) wies zuerst die Entstehung von Narcein bei Erhitzen von Narkotinjodmethylat mit Alkalien nach, wofür es einen analogen Fall beim Hydrastinmethyljodid gibt (7). Narcein enthält kein Hydroxyl; außer drei nach ZEISEL nachweisbaren Methoxylgruppen hängen zwei weitere Methylgruppen am Stickstoff (8), so daß im Narcein kein Pyridinring vorhanden sein kann. FREUND und FRANKFORTER (9) geben dem Narcein das nachstehende Konstitutionsschema:

CH$_2$
CH$_2$<O·/O·
CH$_2$
N<CH$_3$/CH$_3$
CH$_2$
OCH$_3$ CO
· COOH
· OCH$_3$
OCH$_3$

1) PELLETIER, Ann. de Chim. et Phys. (2), *50*, 252 (1832). COUERBE, Ebenda, p. 337 u. Pogg. Ann., *25*, 502 (1832). — 2) WINCKLER, Repert. Pharm., *59*, 1. — 3) A. VOGEL, Ber. chem. Ges., *7*, 906 (1874). — 4) A. WANGERIN, Chem. Zentr. (1903), I, 58. Reaktionen: C. REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *47*, 1028 (1906). — 5) FREUND u. FRANKFORTER, Lieb. Ann., *277*, 20 (1893). — 6) ROSER, Ebenda, *247*, 167 (1888). — 7) FREUND u. FRANKFORTER, l. c. FRANKFORTER, Chem. Zentr. (1894), II, 291. — 8) HERZIG u. H. MEYER, Monatsh. Chem., *16*, 599. — 9) l. c. u. Ber. chem. Ges., *40*, 194 (1907); *42*, 1084 (1909).

Die Angabe, wonach viel Narcein in den Beeren der Diervilla florida S. et Z. (= Weigelia rosea) [Caprifol.]| vorkommen soll (**1**), wäre nachzuprüfen.

Das Kryptopin, entdeckt 1857 durch T. u. H. Smith (**2**), hat nach Hesse die Zusammensetzung $C_{21}H_{23}NO_5$ oder $C_{19}H_{17}NO_3 \cdot (OCH_3)_2$ und gibt bei Oxydation mit Permanganat m-Hemipinsäure. Perkin (**3**) wies einen leicht zerstörbaren Benzolkern mit einer CH_2O_2-Gruppe im Kryptopin nach und klärte die Konstitution erschöpfend auf. Kryptopin:

O
$>CH_2$
O
CH_2
CH_2
CO
$N \cdot CH_3$
CH_3O
CH_3O
CH_2
CH_2

Es unterscheidet sich von Protopin nur durch die Gegenwart zweier (OCH_3)-Gruppen an Stelle einer CH_2O_2-Gruppe.

Nicht näher bekannt sind einige andere Opiumbasen. Mekonidin, nach Hesse (**4**) $C_{21}H_{23}NO_4$ und Lanthopin $C_{23}H_{25}NO_4$. Das Tritopin $C_{42}H_{54}N_2O_7$ nach Kauder (**5**), ist vielleicht entstanden zu denken aus 2 Äquivalenten Laudanosin weniger 1 At. O. Endlich das Opionin (Hesse 1885) und die von demselben Forscher (**6**) aus unreinen Papaverinpräparaten abgetrennten Alkaloide Pseudopapaverin $C_{21}H_{21}NO_4$ und Papaveramin $C_{21}H_{25}NO_6$.

§ 8.

Alkaloide der Morphingruppe.

Die weiteren im Milchsafte des Papaver somniferum vorhandenen Basen weichen von den bisher behandelten ab und repräsentieren einen gesonderten Typus, welcher von dem Hauptalkaloid, dem Morphin, vertreten wird. In diesen Alkaloiden wird ein Phenanthrenkern angenommen. Doch ist es aus physiologischen und chemischen Gründen wahrscheinlich, daß nahe Beziehungen der Morphingruppe zu den anderen vom Isochinolin abzuleitenden Papaveraceenbasen bestehen. Die ersten Schritte sind in dieser Richtung durch Pschorr (**7**) geschehen, der nachwies, daß man vom Aminotetrahydro-N-Methyl-Papaverin zu einem Phenanthrenderivat gelangen kann.

---

1) L. E. Dawson, Chem. News, *106*, 18 (1912). — **2**) T. u. H. Smith, Pharm. Journ. (2), *8*, 595 (1857). — **3**) Perkin jun., Journ. Chem. Soc., *109*, 815 (1916); Ebenda, *115*, 713 (1919). — **4**) Hesse, Lieb. Ann., *153*, 47; Suppl.bd. VIII, p. 261 (1870). — **5**) Kauder, Arch. Pharm., *228*, 119 (1890). — **6**) O. Hesse, Journ. prakt. Chem., *68*, 190 (1903). — **7**) R. Pschorr, Ber. chem. Ges., *37*, 1926 (1904); *39*, 3124 (1906); ferner J. v. Braun u. Aust, Ebenda, *50*, 43 (1917). Kaufmann u. Dürst, Ebenda, p. 1630.

OCH_3 OCH_3 N CH_2 OCH_3 OCH_3

Papaverin

CH_2 CH_2 $N \cdot CH_3$ CH CH_2 OH OH

Apomorphin

Gadamer ist es gelungen, vom Corytuberin ausgehend, zu Äthylphenanthren zu gelangen, so daß voraussichtlich eine dem durch Wasserabspaltung aus Morphin entstehenden Apomorphin entsprechende Atomgruppierung auch in den Corydalisbasen vorhanden ist. Ferner machte Gadamer (1) die Beobachtung, daß Papaver orientale zur Zeit der Kulmination der Vegetationstätigkeit Thebain führt, im Herbst hingegen eine isomere Base $C_{19}H_{21}NO_3$, das Isothebain, welches wahrscheinlich der

CH_2 CH_2 OCH_3 $N \cdot CH_2$ CH CH_2 OH CH_3O

Strukturformel: entspricht. Diesen Tatsachen scheinen die üblichen „Brückenformeln" für die Morphinbasen nicht in genügender Weise Rechnung zu tragen; übrigens ist die Annahme, daß die Alkaloide dieser Gruppe zu den Phenanthrenderivaten zählen, nicht vollkommen bewiesen.

Das Morphin, dessen Gewinnung aus Opium in den ersten Jahren des 19. Jahrhunderts trotz vielfacher Bemühungen (2) nicht gelang, wurde bekanntlich 1817 durch Sertuerner (3) als die erste Pflanzenbase erkannt und rein dargestellt. Aus anderen Pflanzen ist es nicht mit Sicherheit bekannt. Baudet und Adrian (4) gaben es für Eschscholtzia californica an, Combs (5) für den Milchsaft der Argemone mexicana. Doch ist die letztere Angabe durch Schlotterbeck (6) widerlegt, welcher nur Fumarin, angeblich auch

1) J. Gadamer, Ztsch. angew. Chem., *26*, 625 (1913). Über die Struktur der Morphinbasen vgl. auch F. Faltis, Pharm. Post, 1906, Nr. 31. Übersicht über die Morphinbasen: W. L. Halle, Chem.-Ztg., *29*, 1264 (1905). — 2) A. Séguin (1804); Ann. de Chim., *92*, 225 (1814). — 3) F. W. Sertuerner, Gilberts Ann., *57*, 183 (1817); *59*, 50 (1818); Ann. Chim. et Phys. (2), *5*, 21 (1817). Vogel, Schweigg. Journ., *20*, 190 (1817). Robiquet, Ann. Chim. et Phys. (2), *5*, 275 (1817). Historisches: H. Peters, Chem.-Ztg. (1905), p. 304. — 4) Baudet u. Adrian, Chem. Zentr. (1889), I, 197. — 5) Combs, Just (1897), II, 5. — 6) Schlotterbeck, Chem. Zentr. (1902), I, 1171. W. H. Bloemendal, Ebenda (1906), I, 1556. Leprince jun., Bull. Sci. Pharm., *16*, 270 (1909).

Berberin, aus dieser Pflanze gewinnen konnte. Dubiös ist ferner das angebliche Morphinvorkommen in den Blüten von Papaver Rhoeas, noch mehr der natürliche Ursprung eines von LADENBURG (1) untersuchten morphinhaltigen Präparates, das nach den Angaben des Einsenders aus Humulus Lupulus stammen sollte.

Die Menge des im Opium vorhandenen Morphins geht in den Handelssorten nicht unter 5% hinunter, wenn die Ware gut ist, erhöht sich auf 10 bis 14 %, ja erhebt sich in sehr alkaloidreichen Sorten bis zu 26% (2). Noch die reifen Mohnkapseln enthalten ziemlich viel Alkaloid (3). In den Samen findet sich nach KERBOSCH (4) nur eine Spur von Narkotin, aber bereits in den ersten 3 Keimungstagen wird viel Alkaloid gebildet, so daß 5—7 cm lange Pflanzen schon Narkotin, Kodein, Morphin und Papaverin führen. VAN ITALLIE und TOORENBURG (5) geben an, daß die Samen von Papaver somniferum var. nigrum geringe Mengen Kodein und Morphin enthalten; 2monatliche Pflanzen ebenso. Unreife Früchte enthalten außerdem Narcein; das Opium daraus ist frei von Narkotin, enthält aber Thebain, Narcein, Morphin, Kodein und Papaverin. Die Alkaloide finden sich in allen Teilen der blühenden Pflanze, außer in den Staubblättern. Am inkonstantesten ist das Papaverin; Morphin wurde niemals vermißt (6). Über die quantitative Bestimmung des Morphins im Handelsopium existiert eine sehr große Literatur, ohne daß jedoch bisher dieses Problem in ganz befriedigender Weise gelöst wäre. Hier kann nur kurz auf die Arbeiten von FLÜCKIGER, PERGER, DIETRICH, GORDIN und PRESCOTT, REICHARD und anderen Forschern (7) hingewiesen werden, die bei Ausmittelung einer für künftige physiologische Studien über Morphin tauglichen Methode nach verschiedenen Richtungen hin Anregung geben. Eine vielverwendete Methode ist jene nach DIETRICH.

1) LADENBURG, Ber. chem. Ges., *19*, 783 (1886). Vgl. ferner CHAPMAN, Journ. Chem. Soc., *105*, 1895 (1914). — 2) Vgl. CLEAVER, Arch. Pharm., *213*, 177 (1878). TEEGARTEN, Pharm. Ztg. Rußland (1882), p. 747. Norwegisches Opium: P. FARUP, Biochem. Zentr., *4*, Ref. 217. Mohnbau und Opiumgewinnung: H. THOMS, Ber. pharm. Ges., *17*, 4 (1907), hier viele Analysen. G. MOSSLER, Pharm. Post, *47*, 483 (1914). P. CARLES, Journ. Pharm. et Chim. (7), *15*, 44 (1917). CATILLON, Ebenda, *18*, 81 (1918). SWIRLOWSKY, Ber. pharm. Ges., *29*, 316 (1918). TUNMANN, Apoth.-Ztg., *32*, 500 (1917). Rauchopium: SIMONS, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 345 (1916). HEINICKE, Prometheus, *28*, 803 (1917). — 3) ALLAN MALIN-PUNKALAIDUN, Ber. pharm. Ges., *17*, 60 (1907). — 4) M. G. KERBOSCH, Pharm. Weekbl., *47*, 1062; Arch. Pharm., *248*, 536 (1910). — 5) L. VAN ITALLIE u. VAN TOORENBURG, Pharm. Weekbl., *52*, 1601 (1915). HEIDUSCHKA, l. c., 1917 und Schweiz. Apoth.-Ztg., *57*, 447 (1919), fand Mohnsamen morphinfrei. In frischem Mohnsaft: GORIS u. VISCHNIAC, Bull. Sci. Pharm., *22*, 257 (1915). — 6) L. VAN ITALLIE u. M. KERBOSCH, Arch. Pharm., *248*, 609 (1910). — 7) FLÜCKIGER, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver. (1879), p. 337. A. PETIT, Journ. Pharm. et Chim. (4), *29*, 159 (1879). YVON, Ebenda, 332. PERGER, Journ. prakt. Chem., *29*, 97 (1884). E. DIETRICH, Ztsch. analyt. Chem., *29*, 484 (1890). GORDIN u. PRESCOTT, Arch. Pharm., *237*, 380 (1899). MERCK, Jahresber. (1901), p. 1. C. REICHARD, Chem.-Ztg., *24*, 1061; *25*, 816, 328 (1901). DIETERICH, Ztsch. analyt. Chem., *29*, 484 (1890). C. MAI u. C. RATH, Arch. Pharm., *244*, 300 (1906). L. PICARD, Bull. Sci. Pharm., *13*, 419 (1906). H. WIEBELITZ, Apoth.-Ztg., *26*, 824 (1911.) E. WINTERSTEIN, Arch. exper. Pathol., *62*, 139 (1910). WILLIAMS, Amer. Journ. Pharm., *86*, 308 (1914). GORDIN u. KAPLAN, Ebenda, p. 461. CARLINFANTI, Boll. Chim. Farm., *54*, 321 (1915). FRANÇOIS u. LUCE, Journ. Pharm. et Chim. (7), *13*, 145 (1916). HEIDUSCHKA, Arch. Pharm., *255*, 172 (1917); Ebenda, p. 441; Schweiz. Apoth.-Ztg., *56*, Nr. 5 (1918); Arch. Pharm., *256*, 122 (1918). SÖDERBERG, Pharm. Post, *51*, 385 (1918). FRIEDRICHS, Pharm. Zentr.Halle, *59*, 329 (1918). R. GOTTLIEB u. O. STEPPUHN, Arch. exp. Pathol., *64*, 54 (1911). A. D. THORBURN, Journ. Ind. Eng. Chem., *3*, 754 (1911). G. GUÉRIN, Journ. Pharm. et Chim. (7), *7*, 162 (1913). H. R. JENSEN, Pharm. Journ. (4), *37*, 876 (1913). RAKSHIT u. D'COSTA, The Analyst, *44*, 337 (1919). HEIDUSCHKA, Schweiz. Apoth.-Ztg., *58*, 6 (1920). RAPP, Apoth.-Ztg., *35*, 17 (1920).

Morphin ist eine starke Base, deren Salze in Wasser leicht löslich sind (**1**). Morphin und andere verwandte Basen zeichnen sich unter bestimmten Bedingungen durch merkwürdige Krystallbildungen mit schraubenförmiger Einrollung (**2**) aus. Morphin gestattet Milchsäure in die beiden optischaktiven Modifikationen zu zerlegen, indem das l-Lactat in kaltem Wasser bedeutend schwerer löslich ist (**3**). Die spektralen Eigenschaften von Morphinlösungen im Ultraviolett lassen bestimmte Schlüsse auf die Konstitution des Morphins zu (**4**). Morphin reduziert Silberlösung und andere reduzierbare Stoffe, worauf viele qualitative Morphinproben beruhen, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann. Morphin gibt eine Farbenreaktion mit Schwefelsäure und Ammoniummolybdat [FROHDE, NAGELVOORT (**5**)]; Violettfärbung nach Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure, Zufügen eines Kryställchens von $FeSO_4$ und von Ammoniak [JORISSEN (**6**)]. Mit einigen Tropfen Schwefelsäure und Kaliumarsenat verriebenes Morphin erzeugt, wenn man etwas Wasser zufügt und mit Chloroform ausschüttelt, eine Violettfärbung des Chloroforms (**7**). Schwefelsaure Morphinlösung, mit Bleisuperoxyd geschüttelt, bewirkt eine Rosafärbung (**8**). Auch mit Schwefelsäure und Titansäureanhydrid oder Vanadinsäure entstehen Farbenreaktionen (**9**). Nach RADULESCU (**10**) gibt Morphin bei Zufügen von etwas Natriumnitrit, Ansäuern und, nachdem die Gasentwicklung eingetreten ist, Zufügen von starker Natronlauge eine tiefrote Färbung. Ferner wurde zum Morphinnachweise verwendet Formalin und H_2SO_4: Reagens von MARQUIS und KOBERT (**11**). Man verwendete auch Formaldoxim (**12**), Formol und Zinnchlorür (Violettfärbung) (**13**), Chloral oder Formol in schwefelsaurer Lösung (**14**). Mit Wasserstoffperoxyd, Ammoniak und etwas $CuSO_4$ entsteht in Morphinlösungen eine rote Färbung (**15**). Bekannte Morphinreaktionen sind schließlich die Blaufärbung von konzentrierteren Morphinsalzlösungen mit neutralem Eisenchlorid und die schöne rotviolette Reaktion einer Lösung von Morphin in konzentrierter Schwefelsäure mit Salpetersäure (**16**). Zu mikrochemischen Zwecken bediente sich KERBOSCH der Fällung als Jodid durch Caesiumcadmiumjodid. Nach TUNMANN (**17**) ist Chlorzinkjod ein geeignetes Reagens. Für den Nachweis von Opium überhaupt benutzte TUNMANN vorteilhaft an Stelle der Morphinreaktionen die Fällung der Mekonsäure mit Chlorzinkjod oder als Ag- oder Eisensalz.

---

1) Löslichkeit: G. GUÉRIN, Journ. Pharm. et Chim. (7), *7*, 438 (1913). — **2**) P. GAUBERT, Bull. Soc. Franç. Minér., *36*, 45 (1913). Krystallographie: WHERRY u. YANOVSKY, Journ. Washingt. Acad. Sci., *9*, Nr. 16 (1919). — **3**) J. C. IRVINE, Journn. Chem. Soc., *89*, 935 (1906). — **4**) M. GOMPEL u. V. HENRI, Compt. rend., *157*, 1422 (1913). — **5**) FRÖHDE, Ztsch. analyt. Chem., *5*, 214. NAGELVOORT, Arch. Pharm., *209*, 249 (1876). G. BRUYLANTS, Chem. Zentr. (1895), I, 1043. — **6**) A. JORISSEN, Just (1880), I, 350. — **7**) DONATH, Journ. prakt. Chem., *33*, 563 (1886). C. REICHARD, Chem.-Ztg., *28*, 1102 (1904). — **8**) FLEURY, Chem. Zentr. (1901), II, 1370. — **9**) C. REICHARD, Ztsch. analyt. Chem., *42*, 95 (1903). DENIGÈS, Bull. Soc. Chim. (4), *19*, 308 (1916). Reaktionen mit Borsäure: REICHARD, Pharm.-Ztg., *51*, 817 (1906). — **10**) D. RADULESCU, Chem. Zentr., 1906, I, 1378; Chem. Abstracts Amer. Chem. Soc. (1913), p. 3392. — **11**) MARQUIS, Chem. Zentr. (1897), I, 249. R. KOBERT, Ebenda (1899), II, 149. — **12**) C. REICHARD, Pharm.-Ztg., *49*, 523 (1904). — **13**) REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *47*, 247 (1906). — **14**) E. GABUTTI, Just (1904), II, 846. — **15**) G. DENIGÈS, Compt. rend., *151*, 1062 (1910); Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, *51*, 299 (1911). Rotfärbung mit Uransalzen: ALOY u. RABAUT, Bull. Soc. Chim. (4), *15*, 680 (1914). Diazoreaktion: LAUTENSCHLÄGER, Arch. Pharm., *257*, 13 (1919). — **16**) Vgl. FRESENIUS, Anleit. z. qualitat. Analyse, 16. Aufl., p. 567 (1895). — **17**) TUNMANN, Apoth.-Ztg., 1916, Nr. 26. VAN ITALLIE u. TOORENBURG, Pharm. Weekbl., *55*, 169 (1918). Mekonsäure: TUNMANN, Apoth.-Ztg., 1916, Nr. 82/83.

Morphin hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{19}NO_3$, H_2O [LAURENT (**1**)]. Bei der Destillation von Morphin mit Zinkstaub liefert es, wie VONGERICHTEN und SCHRÖTTER (**2**) zuerst fanden, viel Phenanthren, ferner Pyrrol, Pyridin und Chinolin. Das stickstofffreie Phenanthren hat die Struktur:

```
    CH—CH        CH═CH
   //    \\      /     \
 CH        C——C          CH     oder    C6H4——CH
   \\     /    \\      //                 |     ||
     ═C          C——CH                  C6H4——CH
        \       /
         CH═CH
```

Gleichzeitig machte GRIMAUX die Entdeckung, daß das Morphin als Phenol aufzufassen sei und daß das Opiumalkaloid Kodein einen Morphinmethyläther darstellt.

Das dem Milchsafte von Papaver somniferum gleichfalls völlig eigentümliche Kodein, durch ROBIQUET (**3**) zuerst dargestellt, dann durch ANDERSON (**4**) studiert, macht 0,3—2,0% des Handelsopiums aus, und ist vom Morphin im Opiumwasserextrakt dadurch trennbar, daß Ammoniak nur das Morphin fällt. Im übrigen teilt es die meisten Farbenreaktionen des Morphins (**5**). Auch Kodein bildet merkwürdige Sphärolithe (**6**). Ein Bestimmungsverfahren für den Kodeingehalt des Opiums gab VAN DER WIELEN (**7**) an. Die Formel des Kodeins: $C_{18}H_{21}NO_3$ stellte GERHARDT (**8**) fest. MATHIESEN und WRIGHT (**9**) erhielten zuerst aus einem chlorierten Kodein beim Erhitzen mit HCl Chlormethyl und Apomorphin. Definitiv wurde der Charakter des Kodeins als Methoxymorphin durch die gelungene Methylierung des Morphins und Kodeinsynthese durch GRIMAUX bewiesen.

Kodein-Jodmethylat gibt, mit Ag_2O gekocht, Kodeinmethylhydrat, eine Ammoniumbase. Letztere liefert, mit KOH gekocht, unter Wasserabspaltung ein Methylkodein. Dieses Methylkodein zerfällt, mit HCl erhitzt, in ein N-freies Spaltstück Methyldioxyphenanthren und Dimethoxäthylamin (**10**):

$$\underset{\text{Kodeinjodmethylhydrat}}{OH \cdot OCH_3 \cdot C_{17}H_{17}O \equiv N{<}^{CH_3}_{OH}} - H_2O = \underset{\text{Methylkodein („Methylmorphithetin“)}}{{}^{CH_3O}_{OH}{>}C_{17}H_{16}O : N \cdot CH_3}$$

$$\underset{\text{Methylkodein}}{{}^{CH_3O}_{OH}{>}C_{17}H_{16}O : N \cdot CH_3} - H_2O = \underset{\text{Methyl-dioxyphenanthren}}{{}^{CH_3O}_{OH}{>}C_{14}H_{18}} + \underset{\text{Dimethyl-Oxyäthylamin.}}{C_2H_4{<}^{OH}_{N{<}^{CH_3}_{CH_3}}}$$

---

1) LAURENT, Journ. de Pharm. (3), *14*, 302 (1848). — **2**) E. VONGERICHTEN u. SCHRÖTTER, Lieb. Ann., *210*, 396 (1881); Ber. chem. Ges., *15*, 1487, 2179 (1882). — Reaktionen von Phenanthrenchinon zeigen Ähnlichkeiten mit Morphinreaktionen: C. REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *46*, 813 (1905); *47*, 309 (1906). — **3**) ROBIQUET, Ann. Chim. et Phys. (2), *51*, 225 (1832). — **4**) TH. ANDERSON, Lieb. Ann., *77*, 341 (1851). — **5**) C. REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *47*, 727 (1906). — **6**) P. GAUBERT, Compt. rend., *156*, 1161 (1913). — **7**) VAN DER WIELEN, Chem. Zentr. (1903), I, 938. A. E. ANDREWS, The Analyst, *36*, 489 (1911). — **8**) GERHARDT, Ann. Chim. et Phys. (3), *7*, 253 (1843). — **9**) MATHIESEN u. WRIGHT, Lieb. Ann. Suppl.bd. VII, p. 364 (1869). — **10**) VONGERICHTEN u. SCHRÖTTER, l. c. VONGERICHTEN u. FISCHER, Ber. chem. Ges., *19*, 794 (1886). KNORR, Ebenda, *22*, 1113 (1889); *27*, 1147 (1894). Methylierung: L. KNORR u. P. ROTH, Ebenda, *44*, 2754 (1911). PSCHORR u. DICKHÄUSER, Ebenda, *45*, 1567 (1902). Methylmorphithetin: R. PSCHORR, Ebenda, 2212; *39*, 19 (1906). L. KNORR, Ebenda, *38*, 3143 (1905); Ebenda 3153; *40*, 2040 (1907).

Bei der Einwirkung von konzentrierter HCl auf Kodein entsteht zunächst nach MATHIESEN und WRIGHT ein amorphes Produkt, Chlorokodid $C_{18}H_{20}NO_2Cl$, welches mit Wasser auf 130° erhitzt Kodein zurückbildet (**1**).

Das Dioxyphenanthren, welches in der Morphinchemie eine große Rolle spielte, wurde als „Morphol" bezeichnet (**2**). Mit Chromsäure oxydiert gibt es Morpholchinon, welches bei der Oxydation mit Permanganat Phthalsäure lieferte. Außerdem erhält man aus Morphin in der Kalischmelze Protocatechusäure (**3**). Deswegen und im Zusammenhange mit der Farbstoffnatur des Morpholchinons wird eine Stellung der beiden (OH)-Gruppen in Orthostellung dem chromophoren Kern möglichst angenähert angenommen (Alizarinstellung). Nach den Synthesen von PSCHORR (**4**) ist Morphol:

```
     CH═══CH         C(OH):C(OH)
    /       \       /          \
 HC           C───C             CH
    \\      //      \\        //
     CH───C          C───CH
            \       /
             CH═══CH
```

Die Verbindung des Dimethyl-Oxyäthylamins mit dem Phenanthrenkern ist nach KNORR (**5**) wahrscheinlich eine ätherartige, durch den Sauerstoff des Amins vermittelte. Mithin wäre die Morphinformel $\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\!>C_{14}H_{10}<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot N\cdot CH_3\\ \text{———}O\text{———}\!\diagup\end{matrix}$ anzuschreiben. Den darin angenommenen Ring: $O<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>NH$ bezeichnet man als Morpholinring. Morpholin ist ein inneres Anhydrid des Diäthanolamins $NH<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2OH\\CH_2\cdot CH_2OH.\end{matrix}$ Morpholin, welches auch künstlich dargestellt werden konnte, hat Eigenschaften, die sehr an Piperidin erinnern (**6**). Jedoch hat es sich später (**7**) nicht bestätigt, daß der Morpholin- oder Oxazinring im Morphin vorgebildet ist. Man ist zur Überzeugung gekommen, daß von den drei O-Atomen das eine (im Kodein in der OCH_3-Gruppe erscheinende) ein Phenolsauerstoff ist, das zweite einer Alkoholgruppe $>C<\!\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}$ angehört (**8**), das dritte aber eine brückenartige Furanbindung darstellt (**9**).

---

1) Chlorokodid: L. KNORR u. H. HÖRLEIN, Ber. chem. Ges., *41*, 969 (1908). Chloromorphid: A. OPPÉ, Ebenda, 975. KNORR u. HÖRLEIN, Ebenda, *40*, 4883 (1907). Jodokodid: KNORR u. W. HARTMANN, Ebenda, *45*, 1350 (1912). Halogenmorphin: R. PSCHORR, Ebenda, *39*, 3130 (1906). Zur Chemie des Kodeins ferner: DIELS u. E. FISCHER, Ber. chem. Ges., *47*, 2043 (1914). KREMANN u. SCHNIDERSCHITZ, Monatsh. Chem., *35*, 1423 (1915). BRAUN u. KINDLER, Ber. chem. Ges., *49*, 2655 (1916). FREUND u. SPEYER, Münch. med. Woch.schr., *64*, 380 (1917). FREUND, Ber. pharm. Ges., *29*, 110 (1919). — **2**) VONGERICHTEN, Ber. chem. Ges., *30*, 2439 (1897). — **3**) BARTH u. WEIDEL, Monatsh. Chem., *4*, 700 (1883). — **4**) PSCHORR, Ber. chem. Ges., *35*, 4412 (1902); *33*, 1810 (1900). — **5**) KNORR, Ebenda, *22*, 1117 (1889). — **6**) KNORR, Ebenda, *30*, 918; *32*, 732, 736, 742 (1899); Lieb. Ann., *301*, 1 (1898); *307*, 171. BRAUN u. KÖHLER, Ber. chem. Ges., *51*, 255 (1918). — **7**) KNORR, Ber. chem. Ges., *38*, 3143 (1905). — **8**) HESSE, Lieb. Ann., *222*, 203 (1884). — **9**) Vgl. PSCHORR, Ber. pharm. Ges., *16*, 74 (1906).

Dieselbe Gruppierung ist im Morphenol enthalten, dessen Methyläther Methylmorphenol, $C_{15}H_{10}O_2$

$OCH_3\cdot$ O

VONGERICHTEN (1) bei der Zerlegung der Methylbase des β-Methylmorphinmethins neben Trimethylamin und Äthylen erhielt. Morphenol selbst ließ sich gleichfalls darstellen. Diese Gruppierung ist im Morphin mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen. Unsicher hingegen ist es, ob die Gruppe $\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \dot{N}\cdot CH_3$ als offene Kette oder an beiden Enden ringförmig an den Phenanthrenkern angeschlossen ist. WIELAND und KAPPELMEIER denken an den ersteren Fall (2) und stellen

H_2 $N(CH_3)\cdot CH{:}CH_2$

die Form H_2 OH O OH H zur Diskussion. Hingegen

kommt KNORR (3) zu der Auffassung, daß eine „Brückenringformel" von

H_2 H H NCH_3 H $\dot{C}H_2$ — CH_2

dem Aussehen H H_2 OH O H OH den experimentell gefundenen Tatsachen am besten Rechnung trägt. FREUND (4) wieder kommt in seinen Arbeiten über Thebain zu dem Schlusse, daß die Brückengruppe innerhalb eines Benzolringes anzunehmen sei:

CH CH

Thebain:

CH C CH — CH

CH C — CH $CH_2\cdot CH_2\cdot N$ CH

CH_3

$CH_3O\cdot C$ C C — C

O OCH_3

Vom biologischen Standpunkte scheint das von PSCHORR vorgeschlagene Schema, welches in einfacher Weise den Zusammenhang von Morphin und Papaverin erkennen läßt, den Vorzug zu verdienen, und es haben sich bisher

1) VONGERICHTEN u. H. SCHRÖTTER, Ber. chem. Ges., *15*, 1486 (1882); *30*, 2442 (1897). VONGERICHTEN u. DITTMER, Ebenda, *39*, 1718 (1906). — 2) H. WIELAND u. P. KAPPELMEIER, Lieb. Ann., *382*, 306 (1911). — 3) KNORR, Ber. chem. Ges., *40*, 3341 (1907). J. v. BRAUN, Ebenda, *47*, 2312 (1914). — 4) M. FREUND, Ebenda, *38*, 3234 (1905).

die gegen dieses Schema erhobenen Einwände zurückweisen lassen. Danach wäre Morphin

Morphin

Papaverin

Laudanosin

Narkotin

Ob diese Vorstellung richtig ist, muß allerdings erst die Zukunft zeigen. Andere Modifikationen der Morphinformel haben Gompel und Henri auf Grund der Absorption im ultravioletten Teile des Spektrums aufgestellt (**1**) und ferner Faltis (**2**).

Gompel und Henri

Faltis

---

1) M. Gompel u. V. Henri, Compt. rend., *157*, 1422 (1913). — **2**) F. Faltis, Pharm. Post (1906), Nr. 31; Arch. Pharm., *255*, 85 (1917). Bucherer, Journ. prakt. Chem., *76*, 428 (1907).

Bemerkt sei, daß die physiologische Wirkung des Morphins nach VAHLEN (1) an der Phenanthrenstruktur hängt. Das Isomorphin, welches, man durch Zersetzung von Brommorphin mit Wasser erhielt (2), wurde im Opium nicht gefunden. Das pharmakologisch wichtige Apomorphin $C_{17}H_{17}NO_2$, welches aus Morphin bei der Einwirkung verschiedener Wasser entziehender Agentien gebildet werden kann, entsteht, wie PSCHORR und VONGERICHTEN gezeigt haben (3), nicht einfach durch Wasserabspaltung, sondern durch tiefere Umgestaltung der Morphinstruktur. Nach der von PSCHORR herrührenden (noch nicht unbestritten angenommenen) Formulierung wäre das Apomorphin

CH CH_2
CH C CH_2
CH $N \cdot CH_3$
C
C CH
C CH_2
OH ·
OH · CH
CH

Durch Hydrierung geht Morphin in ein Dehydroderivat über (4). Auf die verschiedenen Oxydationsprodukte und sonstigen Derivate von Morphin und Kodein soll hier nicht eingegangen werden (5).

Pseudomorphin, eine von PELLETIER und THIBOUMÉRY (6) zuerst im Opium gefundene, nur in sehr kleiner Menge im Papavermilchsaft vorhandene Base, würde nach Hesse (7) mit Oxymorphin identisch sein, welches durch Oxydation des Morphins entsteht nach der Gleichung $2\,C_{17}H_{19}NO_3 + O = H_2O + C_{34}H_{36}N_2O_6$. Nach BERTRAND und V. J. MEYER (8) hätte man eher an Dehydrierung als an Sauerstoffanlagerung zu denken, wie bei Dehydrodivanillin oder Dithymol.

Nach DOBBIE und LAUDER (9) findet sich im Opium auch Oxykodein, identisch mit dem von T. u. H. SMITH angegebenen Neopin. Es gibt

1) E. VAHLEN, Arch. exp. Pathol., *50*, 123 (1903). — 2) SCHRYVER u. LEES, Proc. Chem. Soc., *17*, 54 (1901). F. H. LEES, Ebenda, *23*, 200 (1907). LEES u. FR. TUTIN, Ebenda, *22*, 253 (1906). Isokodeinon: KNORR u. HÖRLEIN, Ber. chem. Ges., *40*, 2030 (1907); Ebenda, 3844, 4889. — 3) PSCHORR, JAECKEL u. FECHT, Ebenda, *35*, 4377 (1902). VONGERICHTEN u. MÜLLER, Ebenda, *36*, 1590 (1903). R. PSCHORR, Ebenda, *39*, 3124 (1906); *40*, 1984 (1907); Ebenda, 1995, 1998. L. ACH u. H. STEINBOCK, Ebenda, p. 4281. M. FEINBERG, Ztsch. physiol. Chem., *84*, 363 (1913). Versuche zur Synthese: FR. W. KAY u. A. PICTET, Journ. Chem. Soc., *103*, 947 (1913). Apomorphin ferner: TIFFENEAU u. PORCHER, Rép. pharm., *70*, 235 (1914). WINTERSTEIN, Schweiz. Woch.schr. Chem. u. Pharm., *57*, 133 (1919). GADAMER, Arch. Pharm., *253*, 266 (1915). — 4) L. OLDENBERG, Ber. chem. Ges., *44*, 1829 (1911). Desoxydihydrokodein: L. KNORR u. R. WAENTIG, Ebenda, *40*, 3806 (1907). — 5) Oxalsäureeinwirkung auf Kodein: L. KNORR u. P. ROTH, Ebenda, *40*, 3355 (1907) (Apokodein). Aminokodein: FR. FERREIN, Arb. Pharm. Inst. Berlin, *9*, 153 (1913). M. FREUND u. SPEYER, Ber. chem. Ges., *48*, 497 (1915). Wirkung von Essigsäureanhydrid: TIFFENEAU, Bull. Soc. Chim. (4), *17*, 67, 109, 114 (1915). Derivate: BRAUN, Ber. chem. Ges., *49*, 750 (1916). Festigkeit des Stickstoffringes, Ebenda, p. 977; *52*, 1999 (1919). Methylderivate: MANNICH, Arch. Pharm., *254*, 349 (1916). — 6) PELLETIER u. THIBOUMERY, Journ. de Pharm. (2), *21*, 569 (1835). — 7) O. HESSE, Lieb. Ann., *141*, 87 (1867), Suppl.bd. VIII, p. 267 (1871). POLSTORFF, Ber. chem. Ges., *19*, 1760. L. KNORR u. P. ROTH, Ebenda, *40*, 3355 (1907). Oxymorphin, Nachweis neben Morphin durch Ferricyankali und Na-Acetat: GRIMBERT u. LECLÈRC, Journ. Pharm. et Chim. (7), *10*, 425 (1914). — 8) G. BERTRAND u. V. J. MEYER, Compt. rend., *148*, 1681 (1909). — 9) J. DOBBIE u. A. LAUDER, Journ. Chem. Soc., *99*, 34 (1911).

die Farbenreaktionen und zeigt das spektroskopische Verhalten von Kodein. Von dem durch KNORR (1) beschriebenen Oxykodein ist es verschieden.

Thebain, entdeckt im Opium 1835 durch PELLETIER und THIBOUMÉRY (2), bildet 0,2—2,0% des Handelsopiums. Seine Entdecker, die es für ein Isomeres zum Morphin hielten, nannten es „Paramorphin". COUERBE (3) gab ihm den Namen Thebain. ANDERSON (4) ermittelte seine Zusammensetzung $C_{19}H_{21}NO_3$. Zur Isolierung dieses Alkaloides benützt man seine Unlöslichkeit in überschüssiger Kalkmilch.

Thebain gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine tiefrote Lösung (5). In allen seinen Reaktionen zeigt Thebain die nahe Verwandtschaft mit Morphin und Kodein. Mit Essigsäureanhydrid gekocht liefert es als N-freies Spaltungsprodukt Acetylthebaol neben Methyl-Oxäthylamin (6). Thebainjodmethylat gibt analog Acetylthebaol und Dimethyl-Oxäthylamin. Deshalb sprach FREUND das Thebaol als Dimethyl-Trioxyphenanthren an; nach ROSER und HOWARD stehen die drei Opiumbasen in der folgenden engen Beziehung:

$$C_{17}H_{17}NO<^{OH}_{OH} \qquad C_{17}H_{17}NO<^{OH}_{OCH_3} \qquad C_{17}H_{15}NO<^{OCH_3}_{OCH_3}$$

Morphin — Kodein — Thebain

Durch die Synthesen von PSCHORR (7) ist nachgewiesen, daß das aus Kodein herzustellende Methylmorphol und Thebaol folgendem Schema entsprechen:

Methylmorphol — Thebaol

PSCHORR (8) erhielt sodann durch Reduktion des Thebains mit Zinn und HCl eine ketonartige Verbindung $C_{18}H_{21}NO_3$, das Thebainon. Da es KNORR (9) gelang, das mit Kodein isomere Thebainon auch durch Reduktion des Kodeinons $C_{18}H_{19}NO_3$, einem Oxydationsprodukte des Kodeins zu erhalten, so wurde die Stellung des Keton-O mit Sicherheit festgestellt. Es ist Kodeinon und Thebainon in einer Keto- und Enolform zu denken:

Ketoform — Enolform von Kodeinon — Enolform von Thebainon

1) ACH u. KNORR, Ber. chem. Ges., *36*, 3067 (1903). KNORR, Ebenda, *39*, 1414, 3252 (1906). Pseudokodein: KNORR, Lieb. Ann., *368*, 305 (1909); Ber. chem. Ges., *45*, 1354 (1912). — 2) PELLETIER u. THIBOUMÉRY, Lieb. Ann., *16*, 38 (1835). — 3) J. P. COUERBE, Ann. Chim. et Phys. (2), *59*, 153 (1835). — 4) ANDERSON, Lieb. Ann., *86*, 186 (1853). — 5) Thebainreaktionen: C. REICHARD, *47*, 623 (1906). — 6) M. FREUND, Ber. chem. Ges., *30*, 1357 (1897); *32*, 176 (1899). R. PSCHORR u. HAAS, Ebenda, *39*, 16 (1906). — 7) PSCHORR, Ebenda, *35*, 4412 (1902); *33*, 1810 (1900). — 8) PSCHORR, Ebenda, *38*, 3160 (1905). — 9) L. KNORR, Ebenda, 3171; 3172 (1905).

Für das Kodeinon hatte KNORR (1) konstatiert, daß es ganz analog dem Thebain in Äthanolmethylamin und Phenanthrenderivat direkt spaltbar ist. Aus dem Methoxy-Dioxyphenanthren aus Kodeinon konnte Methylthebaol dargestellt werden, weswegen es die gleiche Struktur haben muß wie Thebaol, welches dasselbe Methylderivat liefert. Daraus schloß KNORR, daß Kodeinon und Thebain sich nur dadurch unterscheiden, daß eine Gruppe ·CO · CH: im Kodeinon gegen den Komplex · C · (OH_3C) : C · im Thebain vertauscht ist, d. h. Thebain ist der Methyläther der Enolform von Kodeinon.

Die Überführung von Thebain in Kodein ist dadurch möglich, daß man Thebain nach FREUND (2) durch Reduktion der Brombase, oder nach KNORR und HÖRLEIN (3) durch Verseifung mit verdünnter H_2SO_4 in Kodeinon überführt und dieses zu Kodein reduziert. Für das Thebain ist natürlich die Konstitutionsformel aus denselben Gründen noch nicht sicher festzustellen gewesen hinsichtlich der Haftstellen der N-hältigen Gruppe, wie es beim Morphin und Kodein dargelegt wurde. FREUND (4) hat für das Thebain zunächst die schon oben erwähnte „Brückenformel" aufgestellt. Die hiergegen bestehenden Bedenken und die Gründe, welche zugunsten des PSCHORRschen Schemas sprechen, wurden gleichfalls angeführt. Die drei Alkaloide wären demnach, unter Vorbehalt, durch folgende Bilder darzustellen.

Morphin — Kodein — Thebain

Thebain ist also ein Dimethylester des Dihydromorphins. Mit dieser Auffassung stimmt die Ansicht von GADAMER (5) über den Aufbau des dem Thebain isomeren Isothebains. Nach KLEE enthält Papaver orientale im Anfange der Entwicklung der Laubtriebe hauptsächlich dieses Alkaloid. Im Mai und Juni verschwindet es zum größten Teil und es tritt dafür Thebain auf. Nach dem Absterben der oberirdischen Triebe, sowie nach etwaigem Wiederaustreiben im Herbst findet man wieder überwiegend Isothebain. Isothebain ist eine Isochinolinbase, deren wahrscheinliche Konstitution

ist.

1) KNORR, Ber. chem. Ges., *36*, 3074 (1903). — 2) M. FREUND, Ebenda, *39*, 844 (1906). Überführung in Oxykodeinon: Journ. prakt. Chem., *94*, 135 (1916). — 3) L. KNORR u. H. HÖRLEIN, Ber. chem. Ges., *39*, p. 1409. — 4) M. FREUND, Ebenda, *38*, 3234 (1905); *49*, 1287 (1916). — 5) J. GADAMER, Ztsch. angew. Chem., *26*, 625 (1913). W. KLEE, Arch. Pharm., *252*, 211 (1914).

Thebain, mit verdünnter HCl erhitzt, gibt die von HESSE (1) entdeckte Base Thebenin unter Abspaltung einer Methylgruppe. Das Thebenin $C_{18}H_{19}NO_3$ ist in seiner Konstitution noch nicht sicher bestimmt; jedenfalls hat es aber eine offene N-haltige Kette:

CH_2 CH_2 $NH(CH_3)$

Thebenin

Aus der Methylbase seines Jodmethylesters wird durch Verseifung der N als Trimethylamin abgespalten und es entsteht Thebenol $C_{17}H_{14}O_3$, welches deswegen von großem Interesse ist, weil es bei der Zinkstaubdestillation Pyren $C_{16}H_{10}$ mit dem Ringsystem liefert.

Das Morphothebain ist eine Base $C_{18}H_{19}NO_3$, welche HOWARD (2) aus Thebain durch Einwirkung starker Salzsäure gewann, und die nach KNORR auch vom Kodeinon aus zugänglich ist. Ihre Bildung und Konstitution dürfte nach PSCHORR (3) eine dem Apomorphin entsprechende sein:

CH, HO·, CH_2, $N·CH_3$, H, CH_2, HO·, CH_3O·

Morphothebain

CH, CH_2, $N·CH_3$, H, CH_2, HO·, HO·

Apomorphin

Behandlung mit Ozon liefert bei Thebain ein um 2 O reicheres, gut krystallisierendes Produkt: α-Thebaizon $C_{19}H_{21}NO_5$ (4), welches sich in das isomere β-Thebaizon umlagern läßt.

1) HESSE, Lieb. Ann., *153*, 69 (1870). M. FREUND, Ber. chem. Ges., *30*, 1357 (1897). Pyrenbildung: FREUND, Ebenda, *43*, 2138 (1910); Ebenda, *30*, 1382 (1897). — 2) HOWARD, Ebenda, *17*, 527 (1884). FREUND, Ebenda, *32*, 173 (1899). — 3) R. PSCHORR u. W. L. HALLE, Ebenda, *40*, 2004 (1907). — 4) PSCHORR u. H. EINBECK, Ebenda, 3652 (1907).

Die Opiumalkaloide sind im Milchsaft als Salze der Mekonsäure vorhanden, einer Oxypyron-dicarbonsäure der Form:

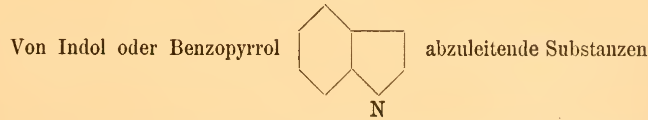
```
          C:O
    HC  /    \ C·OH
COOH·C ||     || C·COOH
        \    /
          O
```

Es ist derzeit nicht möglich, die Mekonsäure (1) in biochemische Beziehungen zu den Alkaloiden zu bringen. Auch komplexe Verbindungen der Mekonsäure mit Morphin- und Narkotin sind bekannt (2). Das „Porphyroxin" von MERCK, welches den im Opium enthaltenen, sich in saurer Lösung an der Luft rot färbenden Stoff darstellt, erhielt RAKSHIT (3) in Krystallen von der Zusammensetzung $C_{19}H_{23}O_4N$.

Hinsichtlich der Physiologie der Papaveralkaloide ist sehr wenig zu sagen. Einige Versuche, auf die bereits gelegentlich hingewiesen worden ist, verdankt man CLAUTRIAU (4). Dieser Forscher unternahm es, durch wiederholte Bestimmungen des Alkaloidgehaltes in den Geweben der reifenden Mohnkapsel die Abnahme der Gesamtalkaloide in der Frucht während der Samenreife festzustellen. Dieses Ergebnis ist nach keiner Richtung hin weiter zu verwerten. Es sagt weder aus, daß das N-haltige Material der Opiumbasen bei der Eiweißbildung in den reifenden Samen Verwendung findet, wozu es kaum ausreichen würde und was CLAUTRIAU ablehnt; noch, daß die Alkaloide keine andere bestimmte Rolle im Stoffwechsel erfüllen. Die Meinung von CLAUTRIAU und ERRERA, daß die Lokalisation im Milchsaftsystem und in den peripheren Geweben für eine biologische Bedeutung als Schutzstoffe spricht, ist gewiß beachtenswert; doch läßt sie die Frage nach der chemischen Bedeutung dieser Substanzen im Stoffwechsel gänzlich unberührt.

Vierundsechszigstes Kapitel: **Indolderivate im pflanzlichen Stoffwechsel.**

Von Indol oder Benzopyrrol



abzuleitende Substanzen sind im Pflanzenreiche sehr weit verbreitet. Da es bekannt ist, daß unter den Produkten der totalen Eiweißhydrolyse allgemein ein hierhergehörendes Produkt, das Tryptophan oder die Skatolaminoessigsäure erscheint, die bei der Eiweißfäulnis und auch im Stoffwechsel lebender Pflanzen zur Bildung von Skatol und Indol Gelegenheit gibt, so wird öfteres Auftreten von Indolderivaten nicht unerwartet kommen. Doch erscheint es in keiner Weise aufgehellt, warum Indolderivate in manchen Fällen so reichlich als Stoffwechselprodukte erscheinen, in anderen aber nicht. Es

---

1) Mekonsäure und Komensäure: A. PERATONER, Giorn. Sci. Nat. ed Econ., *25*, 239 (1905). — 2) D. B. DOTT, Pharm. Journ. (4), *36*, 99 (1913). — 3) RAKSHIT, Journ. Chem. Soc., *115*, 455 (1919). — 4) G. CLAUTRIAU, Bull. Soc. Belg. Microsc., *18* (1894); Rec. Inst. Bot. Brux., *2*, 237 u. 253 (1906).

ist nicht ganz ausgeschlossen, daß der Benzopyrrolring noch auf andere Weise als im Komplex der Eiweißbildungsvorgänge im Pflanzenorganismus formiert werden kann.

Der Benzolring ist im Indol und dessen Derivaten viel fester und weniger reaktionsfähig als der Pyrrolring. Schon die Indolsynthese von BAEYER und EMMERLING (1) aus o-Nitrozimtsäure, welche beim Schmelzen mit Kali Indol liefert, zeigte einen Zusammenhang des Indols mit aromatischen Ortho-Aminosäuren an. Ebenso bildet die bekannte HEUMANNsche Synthese (2) von Indigotin aus Phenylglycin oder Anilidoessigsäure ein Beispiel dafür, wie aromatische Aminosäuren in Indolderivate übergehen können. Indigo entsteht auch beim Zusammenbringen von Anthranilsäure mit Glycerin oder Acrolein und vielen mehrwertigen Alkoholen (3), wie überhaupt die Zahl solcher Synthesen bereits eine große geworden ist. Physiologische Anwendungen einschlägiger Tatsachen lassen sich jedoch noch nicht machen.

Von großem Interesse sind die Wechselbeziehungen zwischen Indolgruppe und Chinolin. Indol liefert, ähnlich wie Pyrrol bei Erhitzen mit Alkyljodiden Pyridin liefert, unter den gleichen Verhältnissen Chinolin. Andererseits kann man durch das Chloressigesteradditionsprodukt vom Chinolin mittels Permanganatoxydation zum Indigo gelangen (4). Diese Übergänge sind von Wichtigkeit, seit wir durch ELLINGER (5) wissen, daß im Tierorganismus verfüttertes Tryptophan in Kynurensäure oder γ-Oxy-β-Chinolincarbonsäure übergeht. Auch entsteht bei der Oxydation von Tryptophan mit Eisenchlorid nach ELLINGER (6) β-Indolaldehyd. Mit Säure erhitzt liefert dieser Aldehyd rote Farbstoffe (7), die möglicherweise unter tierischen Farbstoffen Verwandte haben könnten (Triindylmethanfarbstoffe). Das Indol ist eine mit den Wasserdämpfen flüchtige Substanz von eigentümlichem fäkalartigem Geruche und schwach basischen Eigenschaften. Seine Dämpfe und Lösungen färben einen mit HCl getränkten Holzspan kirschrot. Einwirkung von Wasserstoffperoxyd liefert Indoxyl, dann Indigblau und Isatin. Dies ist eine von PORCHER (8) gefundene spezifische Reaktion des Indols. Alkalipersulfate wirken viel energischer. Indolin ist Dihydro-Indol (9). Indol selbst wird von vielen Bacterien auf eiweißhaltigem Substrate reichlich gebildet. Da häufig gleichzeitig aus vorhandenen Nitraten durch Reduktion oder auf anderem Wege Nitrit produziert wird, so ist in solchen Fällen die Indolbildung durch bloßen H_2SO_4-Zusatz zur

---

1) A. v. BAEYER u. A. EMMERLING, Ber. chem. Ges., *2*, 679 (1869). Aus o-Aldehydophenylglycin: GLUND, Ebenda, *48*, 420 (1915). — 2) HEUMANN, Ebenda, *23*, 3043 (1890). W. HENTSCHEL, Journ. prakt. Chem., *57*, 198 (1898). Darstellung von Indol aus Indoxyl: VORLÄNDER u. APELT, Ber. chem. Ges., *37*, 1134 (1904). D. VORLÄNDER, Ebenda, *35*, 1683 u. 1699 (1902). Geschichte der Indolsynthese: A. v. BAEYER, Ebenda, *33*, Anl. IV, p. LI (1900). Über BAEYERS Forschungen auch P. FRIEDLAENDER, Naturwiss., *3*, 573 (1915). — 3) J. OSTROMISSLENSKY u. A. PAMFILOW, Ber. chem. Ges., *43*, 2774 (1910). Aufspaltung des Indolkerns durch Nickel bei 200° unter Bildung von Orthotoluidin: O. CARRASCO u. M. PADOA, Atti Acc. Linc. Roma (3), *15*, I, 699 (1906). Indigo aus dibrommaleinsaurem Anilin: A. SALMONY u. H. SIMONIS, Ber. chem. Ges., *38*, 2580 (1905). — 4) H. DECKER u. C. KOPP, Ber. chem. Ges., *39*, 72 (1906). — 5) A. ELLINGER, Ebenda, *37*, 1801 (1904); Ztsch. physiol. Chem., *43*, 325 (1904). — 6) ELLINGER, Ber. chem. Ges., *39*, 2515 (1906). — 7) ELLINGER u. CL. FLAMAND, Ztsch. physiol. Chem., *62*, 276 (1909). Vgl. BENEDICENTI, Ebenda, p. 390. — 8) CH. PORCHER, Bull. Soc. Chim. (4), *5*, 526 (1909). Halogenderivate: R. WEISSGERBER, Ber. chem. Ges., *46*, 651 (1913). Wirkung von Amylnitrit: A. ANGELI u. G. MARCHETTI, Atti Acc. Linc. (5), *16*, II, 790 (1907). Oxyindol: HELLER, Ber. chem. Ges., *49*, 2775 (1916). Autooxydation im Tageslicht: BAUDISCH u. HOSCHEK, Ebenda, p. 2579. — 9) G. PLANCHER u. C. RAVENNA, Atti Acc. Linc. Roma (5), *14*, I, 632.

Kulturflüssigkeit durch die rote Farbenreaktion zu erkennen. Diese Reaktion wurde zuerst bei Vibrio cholerae asiaticae durch POEHL, BUJWID, DUNHAM, ALI-COHEN (1) aufgefunden, und sodann durch PETRI (2) studiert. Nach RAYBAUD (3) wurde von 60 untersuchten Bacterienarten 39mal die Indolnitritreaktion erhalten. SALKOWSKI (4) zeigte, daß diese als „Cholerarotreaktion" bezeichnete Eigentümlichkeit nichts anderes ist, als die schon 1875 durch NENCKI (5) beschriebene Nitroso-Indolreaktion, und daß sie auf der gleichzeitigen Gegenwart von Nitrit und Indol in den Kulturen beruht. Den Farbstoff, welcher bei der Cholerarotreaktion entsteht, hat BRIEGER (6) genauer untersucht; dieses violette Pigment liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub Indol. Indol ohne Nitrit wird außerdem noch bei sehr zahlreichen Bacterien gebildet; in der Zusammenstellung bei FLÜGGE (7) werden genannt der Bacillus der Kaninchenseptikämie, Bac. Marsiliensis RIETSCH-JOBERT, Bac. mustelae septicus, Bac. coli communis und icterogenes. Nach MORRIS (8) sind starke Indolbildner Bac. murisepticus, Bact. coli anindolicum, schwächere Pyocyaneus, typhi und andere, nach JONES (9) auch Bacill. carotovorus. Manchmal erscheint Indol erst nach längerer Züchtung (10). Als Kulturflüssigkeit wird von SELTER (11) empfohlen 10% Pepton mit 0,5 Natriumphosphat und 0,1 $MgSO_4$. ZIPFEL (12) empfahl mit Recht einen Zusatz von Tryptophan. Bei Choleravibrionen erscheint in Peptonwasser die größte Indolmenge nach 42 Stunden; das erste Auftreten ist aber schon nach 6 Stunden zu beobachten (MAZZETTI) (13), früher als die größte Ansammlung von Nitrit erreicht ist. Die Indolbildung geht voraussichtlich über Indolessigsäure und Indolcarbonsäure, und sicher wird oft die Tryptophanspaltung nicht bis zum Indol weitergeführt (14). Andererseits ist für manche Bacterien, wie typhi, paratyphi und diphtheriae nachgewiesen (15), daß sie freies Indol verbrauchen, und die Indolprobe deshalb negativ ausfällt. Vorhandenes Tryptophan und Indol dürfte deshalb oft nur als Überschuß der Erzeugung über den Verbrauch zu deuten sein. Nach den übereinstimmenden Angaben der Untersucher (16) unterbleibt die Indolbildung aus Pepton, sobald die Nährflüssigkeit genügend Zucker enthält.

Zum Indolnachweise genügt es nach MORRIS in vielen Fällen, der Probe außer Schwefelsäure noch etwas Kaliumnitrit hinzuzufügen. Doch ist die empfindlichste Probe jene mit dem EHRLICHschen Reagens: Dimethylamino-

1) O. BUJWID, Ztsch. Hyg., *2*, 52 (1887). E. K. DUNHAM, Ebenda, p. 337. CH. ALI-COHEN, Chem. Zentr. (1887), p. 1259. W. B. WHERRY, Ebenda (1906), I, 1037. — 2) R. J. PETRI, Ebenda (1890), I, 809. — 3) A. RAYBAUD, Soc. Biol., *69*, 479 (1910). — 4) E. SALKOWSKI, Virch. Arch., *100*, 366; Chem. Zentr. (1888), I, 123. — 5) NENCKI, Ber. chem. Ges., *8*, 727 (1875). — 6) BRIEGER, Dtsch. med. Woch.schr. (1887), p. 303, 469. Zu dieser Reaktion auch L. SPIEGEL, Chem.-Ztg., *17*, 1563 (1893). BEIJERINCK, Zentr. Bakt., *12*, 715 (1892). NICOLLE, BLANC u. CAILLON, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 1126 (1919). — Quantitative Bestimmung: ZOLLER, Journ. Biol. Chem,, *41*, 25 (1920). — 7) FLÜGGE, Die Mikroorganismen, 3. Aufl., Bd. II, p. 365, 373, 405, 406 (1896). — 8) M. MORRIS, Arch. Hyg., *30*, 304 (1897). Coli: H. SEIDELIN u. FR. LEWIS, Journ. Hyg., *11*, 503 (1912). Proteus anindologenes: VAN LOGHEM, Ann. Inst. Pasteur, *32*, 295 (1918). GROOT, Ebenda, p. 299. Influenzabacillus: RHEIN, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 138 (1919). — 9) L. R. JONES, Zentr. Bakt., II, *7*, 65 (1901). — 10) K. POPPE, Ztsch. Infekt.krankh. d. Haustiere, *5*, H. 1/2 (1908). — 11) SELTER, Zentr. Bakt., I, *51*, 465 (1909). — 12) H. ZIPFEL, Ebenda, *64*, 55 (1912). E. A. BAUDET, Fol. Microbiol., *2*, H. 3 (1914). — 13) L. MAZZETTI, Zentr. Bakt., I, *68*, 129 (1913). — 14) Vgl. CH. PORCHER u. L. PANISSET, Compt. rend., *148*, 1336 (1909). A. BERTHELOT, Ebenda, *156*, 641 (1913). — 15) Vgl. HERZFELD u. KLINGER, Zentr. Bakt., I, *76*, 1 (1915). — 16) KRUSE, Ztsch. Hyg., *17*, 48. GORINI, Zentr. Bakt., *13*. TH. SMITH, Journ. Exper. Med. (1897). D. ROUGENZOFF, Soc. Biol., *75*, 1098 (1913). A. HOMER, Journ. of Hyg., *15*, 401 (1916). WYETH, Biochem. Journ., *13*, 10 (1919).

benzaldehyd und HCl (1). Eine Rotfärbung erhält man bei Vanillin-HCl-Zusatz und Alkoholgegenwart (2); Furfurol-HCl gibt eine orangegelbe Reaktion (3). Auch die „Glyoxylreaktion“ mit Formaldehyd + H_2SO_4 ist zu erwähnen (4). Wenn man nach BAUDISCH (5) zu indolhaltigen Bacterienkulturen Nitromethan zusetzt, mit verdünnter Lauge aufkocht, sodann nach Abkühlen Amylalkohol zufügt, schüttelt und endlich konzentrierte HCl zusetzt, so färbt sich die Amylalkoholschicht rot.

Längere Dauer der Eiweißfäulnis führt zur Abnahme der Indolmenge; Alkoholgärung und saure Gärung hemmen (6). Bei der Tryptophandarreichung an Hefe nimmt die Spaltung, wie EHRLICH (7) gezeigt hat, einen besonderen Weg, indem vor der Desamidierung CO_2 abgespalten wird, und so aus der Aminosäure ein Alkohol entsteht: β-Indolyläthylalkohol oder kurz Tryptophol genannt.

Hinsichtlich der quantitativen Indolbestimmung muß auf die einschlägige tierphysiologische Literatur verwiesen werden (8). Es wurden besonders colorimetrische Verfahren, z. B. die blaue Reaktion mit β-Naphthochinonnatriummonosulfat, verwendet.

Bei Phanerogamen ist Indol vor allem in den flüchtigen Riechstoffen von Blüten konstatiert worden. Nach A. HESSE (9) soll im Jasminblütenöl 2,5% Indol enthalten sein. Nach ELZE (10) in Robinia Pseudacacia. Auch bei Citrusblüten und bei der Rutacee Murraya exotica fand WEEHUIZEN (11) Indol; SACK (12) ferner in Coffeablüten, aber angeblich nur beim Welken, BACCARINI (13) erhielt positiven Ausfall der EHRLICHschen Probe bei vielen Monocotyledonen, Tilia, Myrtus; er hegt Bedenken, ob man in allen diesen Fällen die Reaktion eindeutig auf Indol beziehen könne. Zur Isolierung des Indols aus Jasminumblüten verwendete HESSE die Herstellung der aus Methylalkohol krystallisierbaren Bisulfitverbindung. VERSCHAFFELT (14) empfahl zum qualitativen Indolnachweis die von GNEZDA (15) aufgefundene Indolreaktion: Schmelzen der Probe mit Oxalsäure, wobei im Falle der Gegenwart von Indol ein rotes Sublimat erhalten wird. Nach VERSCHAFFELT tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine rosenrote Färbung von konzentrierter Oxalsäurelösung durch Indol- oder Skatoldämpfe ein. BORZI (16)

---

1) G. HAENEN, Biochem. Zentr., *4*, Ref. 1221 (1905). H. ZIPFEL, Zentr. Bakt., I, *67*, 572 (1913). J. KLIGLER, Journ. Infect. Diseas., *14*, 81 (1914). A. BÖHME, Zentr. Bakt., I, *40*, 129 (1905). F. A. STEENSMA, Ebenda, *41*, 295 (1906). — 2) G. BUARD, Soc. Biol., *65*, 158 (1908). G. DENIGÈS, Ebenda, *64*, 293 (1908). — 3) J. ESCALLON u. A. SIGRE, Ebenda, p. 507. E. NICOLAS, Ebenda, *60*, 183 (1906). Verschiedene Reaktionen: H. TELLE u. E. HUBER, Zentr. Bakt., I, *58*, 70 (1911). Kritik: F. BLUMENTHAL, Biochem. Ztsch., *19*, 521 (1909). — 4) K. KONTO, Ztsch. physiol. Chem., *48*, 185 (1906). H. D. DAKIN, Journ. Biol. Chem., *2*, 289 (1907). A. HOMER, Biochem. Journ., *7*, 116 (1913). — 5) O. BAUDISCH, Ztsch. physiol. Chem., *94*, 132 (1915). Weitere Reaktionen bei NELSON, Journ. Biol. Chem., *24*, 527, 533. Spektroskopie: A. HOMER, Ebenda, *22*, 345 (1915). THÖNI u. GEILINGER, Mitteil. Lebensm.Unters. u. Hyg., *8*, 65 (1917). E. PRINGSHEIM, Zentr. Bakt., I, *82*, 318 (1918). NOWICKI, Wien. klin. Woch.schr., 1917, p. 983. — 6) W. v. MORACZEWSKI, Biochem. Ztsch., *51*, 340 (1913). — 7) F. EHRLICH, Ber. chem. Ges., *45*, 883 (1912). — 8) Vgl. C. A. HERTER u. M. L. FOSTER, Journ. Biol. Chem., *1*, 257 (1905). W. v. MORACZEWSKI, Ztsch. physiol. Chem., *55*, 42 (1908). J. BAUER, Dissert. Zürich, 1913. — 9) A. HESSE, Ber. chem. Ges., *32*, 2611 (1899). — 10) FR. ELZE, Chem.-Ztg., *34*, 814 (1910). — 11) F. WEEHUIZEN, Pharm. Weekbl., *45*, 1325 (1908); Rec. Trav. Bot. Néerland., *8*, 97 (1911). — 12) J. SACK, Pharm. Weekbl., (1911), p. 307. — 13) P. BACCARINI, Bull. Soc. Bot. Ital. (1910), p. 96; (1911), p. 105. — 14) E. VERSCHAFFELT, Rec. Trav. Bot. Néerl. (1904), Nr. 1. — 15) J. GNEZDA, Compt. rend., *128*, 1584 (1899); eine andere Reaktion gibt noch HERVIEUX an: Soc. Biol., *56*, 623 (1904). — 16) A. BORZÌ, Atti Acc. Linc. Roma (5), *13*, I, 372 (1904).

wies durch die gleiche Reaktion Indol in den Blüten von Visnea Mocanera L. nach. Auch bei Caladium-Arten wurde Indol von WEEHUIZEN gefunden, so daß das Vorkommen dieses Stoffes in Blüten recht verbreitet genannt werden kann. Die Laubblätter der Rubiacee Paederia foetida L. haben einen intensiven Fäkalgeruch und dürften nach BOORSMA (1) Indol enthalten. Im Holz der Ulmacee Celtis reticulosa (Miq.) findet sich Indol und Skatol lokalisiert in den Markstrahlen und im Holzparenchym (2).

Von Interesse ist das gemeinsame Vorkommen des Indols bei Jasminum und Citrus mit Anthranilsäure-Methylester: $C_6H_4(COOCH_3)(NH_2)$, welcher, wie das Indol, ein Spaltungsprodukt des Indigotins darstellt. Vielleicht haben beide Substanzen einen gemeinsamen Ursprung aus Tryptophangruppen des Eiweiß. Nach HESSE (3) soll jedoch in frisch extrahiertem Öl Indol ganz fehlen, und sich erst in den abgepflückten Blüten entwickeln.

Das β-Methylderivat des Indols, das Skatol $C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)}_{NH}\rangle CH$ welches als Produkt verschiedener Eiweißspaltungen erhalten wird, namentlich bei der bacteriellen Eiweißfäulnis unter anaeroben Bedingungen typisch auftritt, kennt man als nativen Pflanzenstoff aus dem Holze der javanischen Celtis reticulosa (Miq.), aus dem es in einer Quantität von etwa 0,01%, ohne Beimengung von Indol, erhalten wurde (4). Auch im Holze von Nectandra globosa (5). LIPPMANN (6) konstatierte Indol und Skatol in Produkten der Melasseentzuckerung. Physiologische Unteruchungen über die Bildung dieses Stoffes fehlen. Skatol hat einen bedeutend höheren Schmelzpunkt als Indol und besitzt intensiv fäkalartigen Geruch. Mit dem EHRLICHschen Reagens gibt es eine vorübergehende blaue Reaktion (7). Die Trennung vom Indol nahmen HERTER und FOSTER (8) durch die Fällung des Indols mit β-naphthochinonmonosulfosaurem Natron vor, und bestimmten Skatol colorimetrisch mit Hilfe des EHRLICHschen Reagens. Nach Darreichung von Skatol an Tiere tritt im Harn ein Chromogen auf, welches bei Oxydation den Farbstoff „Skatolrot" bildet (9).

Endlich müssen wir erwähnen, daß das von GRESHOFF (10) in den Samen der Erythrina Hypaphorus Boerl. entdeckte Alkaloid Hypaphorin sich als ein Betain des Tryptophans entpuppt hat, welches identisch ist mit dem von VAN ROMBURGH und BARGER (11) synthetisch gewonnenen Tryptophan-

---

1) BOORSMA, Med. uit s'Lands Plantentuin, *31* (1900). — 2) CHR. A. HERTER, Journ. Biol. Chem., *5*, 489 (1909). WEEHUIZEN, l. c. — 3) HESSE, Ber. chem. Ges., *33*, 1590 (1900). ERDMANN, Ebenda, *34*, 2281 (1901). — 4) R. DUNSTAN, Proc. Roy. Soc. Lond., *46*, 211 (1890); Chem. News, *59*, 291 (1889). CHR. A. HERTER, Journ. Biol. Chem., *5*, 489 (1909). WEEHUIZEN, l. c. — 5) J. SACK, Pharm. Weekbl. (1911), Nr. 13. — 6) v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., *49*, 106 (1916). — 7) A. BÖHME, Zentr. Bakt., I, *40*, 129 (1905). Kritisches bei F. BLUMENTHAL, Biochem. Ztsch., *19*, 521 (1909). — 8) C. A. HERTER u. M. L. FOSTER, Journ. Biol. Chem., *2*, 267 (1906). — 9) CH. PORCHER u. CH. HERVIEUX, Soc. Biol., *60*, 607 (1906); Ztsch. physiol. Chem., *45*, 486 (1905). L. C. MAILLARD, Ebenda, *46*, 515 (1905). — 10) M. GRESHOFF, Med. uit s'Lands Plantentuin, *7*, 29 (1890). — 11) P. VAN ROMBURGH u. GEO. BARGER, Journ. Chem. Soc., *99*, 2068 (1911). ROMBURGH, Akad. Amsterdam, *19*, 1250 (1911).

betain:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot N(CH_3)_3 \\ \| \qquad\quad | \qquad\quad | \\ CH \qquad CO \cdot O \end{matrix}\right\rangle NH$$

Der aus Pflanzen am häufigsten erhältliche Abkömmling des Indols ist der bekannte blaue Indigofarbstoff oder das Indigotin, welches seit den ältesten Kulturepochen aus Isatis tinctoria, mehreren Indigofera-Arten u. a. Pflanzen hergestellt wurde, und erst in neuerer Zeit in großem Maßstabe auf synthetischem Wege gewonnen wird.

Das Indigotin wurde bereits in den Händen der älteren Untersucher, unter denen besonders CHEVREUL (1) hervorragt, eine wichtige Quelle für Fortschritte in der Kohlenstoffchemie. Von ihm ausgehend lernte man die Pikrinsäure kennen (2), sowie das Anilin und die Anthranilsäure durch UNVERDORBEN und FRITZSCHE (3). CHEVREUL erkannte, daß das Indigotin in den Pflanzen nicht vorgebildet ist, sondern sich aus ungefärbten Pflanzensubstanzen unter der Einwirkung des Luftsauerstoffes bildet. Andererseits war der Übergang von Indigotin durch Reduktion in ungefärbte Produkte schon durch VAUQUELIN studiert worden. Man kam so zu der Meinung, daß das Indigo in der Pflanze „im Minimum der Oxydation" vorliege, als „Indigweiß". SCHUNCK (4) machte zuerst darauf aufmerksam, daß die Stammsubstanz des pflanzlichen Indigotins glucosidische Natur besitzt. Er nannte diese Substanz Indican und lehrte, daß dieselbe durch verdünnte Säuren und Enzyme leicht in Zucker („Indiglucin") und Indigblau gespalten werde. 1825 hatte bereits BRACONNOT (5) bekannt gemacht, daß im menschlichen Harn blaue Farbstoffniederschläge auftreten können, und hatte für diesen Stoff den Namen „Cyanurin" eingeführt. SCHUNCK (6) zeigte, daß der Harn bei der Fällung mit Bleiessig und Ammoniak oft Niederschläge liefert, die mit HCl behandelt, Indigotin ergeben. Die Substanz wurde als „Harnindican" bezeichnet. BAUMANN (7) entschied, daß das Pflanzenindican vom Harnindican verschieden ist, indem das letztere kein Glucosid darstellt, sondern indoxylsulfosaures Kali ist: $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C \cdot O \cdot SO_3K \\ NH \end{matrix}\right\rangle CH$. Daß nach Verfütterung von o-nitropropiolsaurem Salz im Harne Indoxylschwefelsäure auftritt, ist zwar auch in neuerer Zeit beobachtet worden (8), hingegen ist es ungewiß geworden, ob die sonst im Harn auftretenden indigobildenden

---

1) CHEVREUL, Ann. de Chim., *66*, 1 (1808); *68*, 284 (1808); *72*, 113 (1809); Gilb. Ann., *42*, 315 (1812). Ferner MARCHAND, Crells Ann. (1790), II, 317. HEINRICH, Gilb. Ann., *42*, 328 (1812). Später DUMAS, Compt. rend., *3*, 743 (1836); Ann. Chim. et Phys. (2), *63*, 265. ERDMANN, Journ. prakt. Chem., *19*, 321 (1840); *22*, 257; *24*, 1 (1841). — 2) J. LIEBIG, Ann. Chim. et Phys. (2), *35*, 72 (1827); Schweigg. Journ., *43*, 373 (1827); Pogg. Ann., *13*, 191 (1828). DUMAS, Ann. Chim. et Phys. (3), *2*, 204 (1841). LIEBIG, Ebenda (2), *35*, 269 (1827). BERZELIUS, Ebenda, *36*, 310 (1827); Pogg. Ann., *10*, 105 (1827). — 3) J. FRITZSCHE, Journ. prakt. Chem., *20*, 453 (1840); *23*, 67 (1841); Lieb. Ann., *39*, 76 (1841). — 4) E. SCHUNCK, Journ. prakt. Chem., *66*, 321; *73*, 268; *74*, 99; *75*, 376. — 5) H. BRACONNOT, Ann. Chim. et Phys. (2), *29*, 252 (1825). — 6) SCHUNCK, Phil. Mag. (4), *14*, 288. HOPPE-SEYLER, Virch. Arch., *27*, 388 (1863). — 7) E. BAUMANN, Pflüg. Arch., *13*, 291; Ztsch. physiol. Chem., *1*, 60. Harnindican: G. HOPPE-SEYLER, Dtsch. med. Woch.schr., *42*, 1213; Ztsch. physiol. Chem., *97*, 171 u. 250 (1916). JUSTIN-MUELLER, Bull. Sci. pharm., *23*, 85 (1916). JOLLES, Med. Klin., 1919, Nr. 33. SALKOWSKI, Biochem. Ztsch., *97*, 123 (1919). — 8) CH. PORCHER u. CH. HERVIEUX, Journ. de Physiol., *7*, 447 (1905).

Stoffe immer mit Indoxylschwefelsäure identisch sind; wahrscheinlich handelt es sich um verschiedene leicht zersetzliche Indolderivate (**1**). Man weist diese Stoffe im Harn gewöhnlich dadurch nach, daß die mit HCl angesäuerte Probe mit Chloroform und Chlorkalk, oder $FeCl_3$, oder nach GÜRBER (**2**) mit OsO_4 versetzt wird; der durch Oxydation gebildete blaue Farbstoff ist nach Schütteln und Absitzenlassen der Probe in der Chloroformschichte gelöst (**3**).

BAUMANN und TIEMANN (**4**) gelang es, an dem Indoxyl aus Harn zuerst seine Struktur als β-Oxyindol zu bestimmen, und sie gingen daran, auf Grund dieser Fortschritte die Konstitution des Indigotins festzustellen. Indoxyl, welches durch VORLÄNDER und DRESCHER (**5**) auch krystallisiert erhalten wurde, geht in saurer und alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff leicht in einen blauen Farbstoff über, den man bisher einfach mit Indigotin identifiziert hatte. MAILLARD (**6**) konnte jedoch zeigen, daß der zunächst durch die Oxydation des Indoxyls in der bekannten Harnindicanprobe entstehende Farbstoff in Chloroform besser löslich ist als Indigotin. Bleibt die mit etwas HCl versetzte Lösung stehen, so wird die Lösung allmählich violett und rot. MAILLARD nahm an, daß aus Indoxyl zunächst das blaue sehr unbeständige Hemiindigotin entstehe, dem die bisher dem Indigofarbstoffe zugeschriebene Doppelformel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ oder $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}{>}C{:}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}{>}C_6H_4$ zukommt. Hemiindigotin soll nach MAILLARD in sauren Lösungsmitteln langsam in Indirubin übergehen, einen bereits von CHEVREUL im Handelsindigo entdeckten Begleitfarbstoff des Indigotins, während es in alkalischen Lösungen rasch das dem Indirubin isomere Indigotin liefert.

Die Bestimmungen des Molekulargewichtes von Indigotin haben jedoch keine Stütze für die Annahme geliefert, daß die Indigotinformel verdoppelt werden muß, vielmehr sprechen die Erfahrungen von BECKMANN und die neueren von VAUBEL durchaus für die obige einfache Indigotinformel (**7**). Über die Möglichkeit der Farbenänderung bei Stereoisomerisierung von Indigo sind Angaben von FALK und NELSON zu vergleichen (**8**). Indoxylverbindungen sind auch die pflanzlichen Indigotin liefernden Stoffe. Schon 1879 gab SCHUNCK und ROEMER (**9**) in Änderung

---

1) R. V. STANFORD, Ztsch. physiol. Chem., *87*, 188 (1913); *88*, 47 (1913). — **2**) A. GÜRBER, Biochem. Zentr., *4*, Ref. 1100. — **3**) Reaktionen: A. JOLLES, Ztsch. physiol. Chem., *87*, 310 (1913). E. NICOLAS, Soc. Biol., *60*, 183 (1906). F. P. LAVALLE, Chem.-Ztg., *30*, 1251 (1906). L. ROSSI, Gazz. chim. ital., *36*, II, 877 (1907). Bestimmung: H. OERUM, Ztsch. physiol. Chem., *45*, 459 (1905). O. SAMMET, Pharm. Zentr.Halle (1912), p. 585. Grünes Harnpigment aus Indol: A. BENEDICENTI, Ztsch. physiol. Chem., *53*, 181 (1907). Antiformin statt Chlorkalk: M. RHEIN, Münch. med. Woch.schr., 1914, p. 1503. Natriumperborat: TIBERIO, Ann. med. nav., *19*, 5 (1914). Probe mit Thymol u. eisenhalt. konz. HCl: JOLLES, Biochem. Ztsch., *68*, 347 (1915); *69*, 467 (1915); Ztsch. physiol. Chem., *94*, 79 (1915); *95*, 29; Monatsh. Chem., *36*, 457 (1915). — **4**) E. BAUMANN u. TIEMANN, Ber. chem. Ges., *12*, 1098, 1192 (1879). — **5**) D. VORLÄNDER u. B. DRESCHER, Ebenda, *35*, 1701 (1902). — **6**) L. C. MAILLARD, Bull. Soc. Chim., *29*, 535, 755 (1903); Thèse Paris (1903); Soc. Biol., *55*, 695, 777, 1472 (1903); Compt. rend., *132*, 990 (1901); *134*, 470 (1902). CH. PORCHER u. CH. HERVIEUX, Soc. Biol., *55*, 755, 862 (1903). — **7**) E. BECKMANN u. W. GABEL, Ber. chem. Ges., *39*, 2611 (1906). W. VAUBEL, Ebenda, p. 3587; Chem. Zentr. (1902), I, 936. A. BINZ, Ebenda, 1301. — **8**) K. GEO. FALK u. J. M. NELSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *29*, 1739 (1907). Isomerie auch A. WAHL u. P. BAYARD, Compt. rend., *148*, 716 (1909). Rotgefärbte Indigoderivate: FR. KUNCKELL u. R. LILLIG, Journ. prakt. Chem. (2), *86*, 517 (1912). — **9**) E. SCHUNCK u. H. ROEMER, Ber. chem. Ges., *12*, 2311 (1879).

früherer Ansichten zu, daß bei der Säurehydrolyse von Pflanzenindican unter Sauerstoffabschluß weder Indigotin noch Indigweiß entstehen. BEIJERINCK (1) wies später nach, daß in den meisten untersuchten Indigopflanzen Indoxylglucosid als Muttersubstanz des daraus herzustellenden Indigotins anzunehmen sei. Isatis tinctoria hingegen enthält, wie BEIJERINCK fand, kein Indoxylglucosid, auch kein freies Indoxyl, wie dieser Forscher anfangs vermutete, sondern eine noch näher festzustellende Indoxylverbindung, welche leicht zersetzlich ist. BEIJERINCK nannte dieselbe Isatan, während er für das Indoxylglucosid die ältere Benennung Indican beibehielt. Daß der Paarling des Indicans wirklich Indoxyl ist, wurde bald durch eine Reihe von Untersuchungen bestätigt. So haben MARCHLEWSKI und RADCLIFFE (2) verschiedene chemische und biologische Gründe hierfür beigebracht. Es gelang ferner HAZEWINKEL (3) das Glucosid dem wässerigen Blätterextrakt von Indigofera durch Ausschütteln mit Äther und Chloroform zu entziehen, und amorphe Indicanpräparate zu gewinnen, was für Polygonum tinctorium vielleicht schon ältere Versuche von SCHUNCK (4) gezeigt haben. HOOGEWERFF und TER MEULEN (5) gelang es, die Substanz krystallisiert zu erhalten und ihre Zusammensetzung $C_{14}H_{17}NO_6$ festzustellen. Den letztgenannten Forschern zufolge entspricht die Spaltung des Glucosides der Gleichung $C_{14}H_{17}NO_6 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_8H_7NO$ (Indoxyl). Den erhaltenen Zucker konnte HAZEWINKEL sowohl, wie HOOGEWERFF und TER MEULEN als d-Glucose identifizieren. Damit war also das „Indiglucin“ als Traubenzucker erkannt (6). Doch gab SCHUNCK (7) an, daß verschiedene Indicane zu unterscheiden seien, ein amorphes α-Indican, bei dessen Spaltung eine andere Zuckerart als d-Glucose entstehe, und das erwähnte krystallisierbare β-Indican.

Zur Darstellung des Indicans empfehlen PERKIN und BLOXAM (8) das lufttrockene Material mit Aceton zu extrahieren, sodann einzuengen und mit Petroläther zu fällen. Der Niederschlag wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und eingeengt. Indican $C_{14}H_{17}NO_6$, 3 aqu., krystallisiert aus Benzol-Alkohol in wasserfreien Krystallen F 176—7°. In Gegenwart von Isatin erhält man bei der Hydrolyse mit sehr verdünnter Säure quantitativ Indirubin. Hingegen wird Indigotin nicht in quantitativer Ausbeute erhalten. „Indoxylbraun“ ist ein brauner amorpher Stoff, der bei Behandlung von Indican mit siedender verdünnter Säure unter Luftabschluß erhalten wird. Statt Isatin läßt sich zur quantitativen Indicanbestimmung auch Paranitrobenzaldehyd verwenden. TER MEULEN (9) hat ein weiteres Verfahren zur Indicandarstellung angegeben.

Daß das Decoct frischer Isatisblätter bei Behandlung mit Isatinlösung Indirubin liefert, haben auch BEIJERINCK und MARCHLEWSKI gefunden (10). Wendet man trockene Isatisblätter an, so erhält man nach MARCHLEWSKI nach Behandlung des filtrierten Blätterabsudes mit Isatinlösung kein Indirubin, sondern einen Farbstoff, den MARCHLEWSKI als

---

1) M. BEIJERINCK, Kgl. Ak. Wetensch. Amsterdam, Sept. 30, 1899; March 31, 1900; June 30, 1900, p. 101, 120, 495. — 2) L. MARCHLEWSKI u. L. G. RADCLIFFE, Journ. Soc. Chem. Ind., *17*, 430 (1898). — 3) J. HAZEWINKEL, Chem.-Ztg., *24*, 409 (1900). — 4) E. SCHUNCK, Chem. News, *39*, 119 (1879). — 5) J. HOOGEWERFF u. H. TER MEULEN, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *19*, 166 (1900). — 6) Vgl. auch C. J. VAN LOOKEREN-CAMPAGNE, Landw. Vers.stat., *45*, 195 (1894). — 7) SCHUNCK, Chem. News, *82*, 176 (1900). — 8) A. G. PERKIN u. W. P. BLOXAM, Proc. Chem. Soc., *23*, 116 (1907); Ebenda, 218. PERKIN u. FR. THOMAS, Journ. Chem. Soc., *95*, 793 (1909). — 9) H. TER MEULEN, Rec. Trav. Chem. Pays Bas, *28*, 339 (1909). — 10) MARCHLEWSKI, Ber. chem. Ges., *35*, 4338 (1902); Bull. Acad. Cracov. (1902).

Isatocyanin bezeichnete. Bei Indigofera und Polygonum tinctorium gelingt die Isatinreaktion, wie BEIJERINCK fand, erst nach Behandlung der Blätterauszüge mit HCl. Jedenfalls bedarf der Stoff aus Isatisblättern noch erneuter Untersuchung.

Der Nachweis von Indigotin liefernden Substanzen in Pflanzen wurde in verschiedener Weise versucht. Das Schwarzwerden oder die blaugrüne Verfärbung der betreffenden Gewächse beim Trocknen ist kein sicheres Kriterium für Indoxylderivate. MOLISCH (**1**) empfahl zum Nachweise von „Indican" Teile der Pflanzen kurze Zeit mit verdünntem Ammoniak zu kochen, zu filtrieren, und nach dem Abkühlen das Extrakt mit Chloroform auszuschütteln. BEIJERINCK rät für Isatis die Anwendung von Ammoniakdampf. Zum mikroskopischen Nachweise der Indoxylderivate tötet MOLISCH die Pflanzenteile durch 24stündige Einwirkung von Alkoholdampf, extrahiert das Chlorophyll mit Alkohol und beobachtet die Objekte in konzentrierter Lösung von Chloralhydrat. Es sind dann in den Zellen zahlreiche Indigotinkryställchen zu sehen. BEIJERINCK hält es für besser, die Indigopflanzen durch Eintauchen in Quecksilber zu töten und dann mit Ammoniak zu behandeln. Bei Waid ist die vorherige Anwendung von Asphyxie nicht nötig.

Ein Verzeichnis der bis dahin bekannten „Indicanpflanzen" findet sich in einer von MOLISCH (**2**) verfaßten Monographie des Indigos. Manche Pflanzen, von den seit uralten Zeiten technisch angewendeten Indigoferaarten und Isatis abgesehen, sind schon seit langer Zeit als Indigo liefernd bekannt. So Polygonum tinctorium (**3**); die Blüten und Vegetationsorgane mancher Orchideen, wie Phajus, Limodorum, Bletia, Calanthe nach MARQUARD und CALVERT (**4**). Andere wurden erst in neuerer Zeit, auch von MOLISCH selbst, als Indigopflanzen erkannt. Von Leguminosen seien erwähnt: Galega, Baptisia, Crotalaria, nach PERKIN (**5**) auch Lonchocarpus canescens, die westafrikanische „Gara"-Pflanze; sodann Polygala tinctoria, manche Asclepiadeen, wie Marsdenia; Apocynaceen, wie Wrightia (**6**) und Echites; einige Acanthaceen und Bignoniaceen; manche Eupatorium-Arten und andere. LOEWY (**7**) meint, daß die Blaufärbung, die manche Pilze auf Zusatz von Schwefelsäure zeigen, von Indican herrühre (?). Sonst sind aber Vorkommnisse von Indican bei Kryptogamen ganz unbekannt.

Früher wurden viele beim Trocknen sich dunkelblau färbende Pflanzen fälschlich als Indigo liefernd angeführt. Bei Mercurialis perennis fiel die Verfärbung schon 1789 VOGLER (**8**) auf. LEHMANN (**9**) betonte, daß der blaue Farbstoff der Mercurialis sowohl vom Indigo als vom „Rhinanthocyan" der Scrophulariaceen verschieden sei. Viele Fälle von derartigen Chromogenen hat MOLISCH (**10**) auf Grund seiner Untersuchungsmethoden von den im Pflanzenreiche vorkommenden Indoxylderivaten getrennt. Melampyrum, Monotropa, Fraxinus, Amorpha, ferner nach GRESHOFF (**11**) auch Lantana, Premna und Vitex-Arten, ferner Ehretia buxifolia H. B. K. und Parmentiera

---

1) H. MOLISCH, Sitz.ber. Wien. Ak., 8. Juni 1893. — **2**) H. MOLISCH, in Wiesners „Rohstoffe", 2. Aufl., I, 425 (1900). — **3**) Vgl. hierzu BAUDRIMONT, Compt. rend., *7*, 673 (1838); Ebenda, p. 806 ;TURPIN. O. HERVY, Journ. prakt. Chem., *21*, 65 (1840). GIRARDIN u. PREISSEN, Ebenda, p. 176. — **4**) CL. MARQUART, Buchn. Repert., *7*, 1 (1836). CALVERT, Lieb. Ann., *52*, 366 (1844). — **5**) A. G. PERKIN, Journ. Soc. Chem. Ind., *26*, 389 (1907); *28*, 353 (1909). — **6**) J. SAINT HILAIRE, Ann. Chim. et Phys. (2), *4*, 64 (1817). — **7**) M. LOEWY, Chem.-Ztg., *34*, 340 (1910). — **8**) VOGLER, Crells Ann. (1789), I, 399. — **9**) K. B. LEHMANN, Arch. Hyg., *6*, 124 (1887). — **10**) MOLISCH, Sitz.ber. Wien. Akad., Juni (1899), *108*, I. — **11**) GRESHOFF, Ber. pharm. Ges., *9*, 214 (1899). Für Galanthus: T. TAMMES, Rec. trav. bot. Neérland., 1 (1918).

cerifera Seem. sind solche Vorkommnisse. Es handelt sich offenbar um sehr heterogene aromatische Muttersubstanzen, welche durch oxydierende Enzyme und andere Einwirkungen in Farbstoffe übergehen. GRESHOFF sprach in einzelnen Fällen von chromogenen Glucosiden. Das chemisch nicht näher untersuchte Chromogen der Samen von Thevetia neriifolia Juss., einer Apocynacee, war schon durch WARDEN und DE VRIJ (1) als vom Indican different erkannt worden. MOLISCH gebraucht für alle diese Stoffe den Sammelnamen „Pseudoindican", ohne mehr als die äußere Analogie zu betonen. Über das gleichfalls nicht näher gekannte Chromogen der Rubiacee Schenkia Blumenaviana sind die Angaben von MOLISCH (2) zu vergleichen.

Auf Grund mikrochemischer Studien versuchte es MOLISCH (3) wahrscheinlich zu machen, daß der Sitz des Indoxylglucosides von Polygonum in den Mesophyllzellen die Chloroplasten seien, weil sich in diesen die Indigotinkryställchen ablagern. Doch dürfte eher die Ansicht von BEIJERINCK zutreffen, wonach der Sitz des Glucosides im Cytoplasma zu suchen ist und das spaltende Enzym in den Chromatophoren vorkommt, so daß in abgetöteten Zellen das in die Chloroplasten eindringende Glucosid in diesen lokal vom Enzym gespalten wird. Daß die Parenchymzellen der Polygonumblätter das Indican enthalten, hat übrigens SCHUNCK (4) bereits 1879 gezeigt.

Es ist noch der Enzyme zu gedenken, welche bei der Bildung des Indigotins aus dessen Muttersubstanzen in der Pflanze eine Rolle spielen. Auf derartige Enzyme hat ALVAREZ (5) zuerst aufmerksam gemacht, indem er zeigte, daß sein „Bacillus indigogenes", welcher wohl mit dem FRIEDLÄNDERschen Pneumoniebacillus identisch war, fähig ist, Blattdecocte von Indigofera zu bläuen. Später zeigten MOLISCH (6) sowie BEIJERINCK l. c., daß verschiedene andere Bacterien und auch Schimmelpilze dieselbe Wirkung auszuüben imstande seien. Es wurde aber auch für die Blätter von Indigofera selbst durch LOOKEREN-CAMPAGNE (7), später in einer Mitteilung von TREUB (8), auf die Gegenwart eines auf Indoxylglucosid wirksamen Enzyms hingewiesen. Die Indican spaltenden Mikrobien wirken auf das Glucosid, wie BEIJERINCK beobachtete, häufig sowohl im lebenden als auch im abgetöteten Zustande ein; andere, wozu z. B. Bacter. lactis aerogenes („Aerobacter"), sowie Saccharomyces Ludwigii und Monilia candida gehören, sind nach der Tötung unwirksam. Da es nicht selten vorkommt, daß Endoenzyme sehr rasch nach der Abtötung der Zelle wirkungslos werden, so ist es nicht nötig, zur Erklärung dieses Verhaltens mit BEIJERINCK besondere „katabolitische" Wirkungen des lebenden Protoplasmas auf das Glucosid anzunehmen. BEIJERINCK bezeichnete das Indigoferaenzym und analog wirkende Enzyme als „Indoxylasen"; HAZEWINKEL (9) schlug vor, das Indigoferaenzym als Indimulsin zu benennen. Bei beiden Forschern finden sich eingehende Angaben über den Einfluß der Temperatur auf die vom Enzym beeinflußte Reaktion, sowie über die Schädigung der Enzymwirkung durch Schwermetallsalze und andere hemmende Substanzen. Die Indoxylasen wirken am besten bei schwach saurer Reaktion. Nach neueren

---

1) C. J. WARDEN u. J. E. DE VRIJ, Just (1881), I, 105. — 2) MOLISCH, Ber. bot. Ges. (1901), p. 149. — 3) MOLISCH, Ebenda, *17*, 228 (1899). H. M. LEAKE, Ann. of Bot., *19*, 297 (1905), benutzte H_2SO_4 und Ammoniumpersulfat zum mikrochemischen Indicannachweis. — 4) SCHUNCK, Chem. News, *39*, 119 (1879). — 5) E. ALVAREZ, Compt. rend., *105*, 286 (1887). — 6) MOLISCH, Sitz.ber. Wien. Ak., *107*, I, 747, Juli 1898. — 7) C. J. VAN LOOKEREN-CAMPAGNE, Landw. Vers.stat., *43*, 401 (1894). — 8) M. TREUB, Verslag Buitenzorg (1897). — 9) J. HAZEWINKEL, Chem.-Ztg., *24*, 409 (1900).

Untersuchungen von THOMAS, BLOXAM und PERKIN (1) ist das Indimulsin im Wasser unlöslich. Eine quantitative Spaltung des Indicans ohne Verluste ist bei dieser Reaktion nicht möglich. Nach BEIJERINCK wäre anzunehmen, daß nicht alle Indigopflanzen dasselbe Enzym enthalten, da sich bezüglich Intensität der Wirkung und bezüglich des Temperaturoptimums Unterschiede ergaben. Mandelenzym ist nach BEIJERINCK auf Indoxylglucosid schwach wirksam. Hingegen ist das Enzym von Waid nach diesem Forscher nicht imstande Indican zu spalten, und es wurde deswegen als Isatase unterschieden. Dieses Enzym wirkt nur auf Isatan, das umgekehrt nicht durch Indoxylase hydrolysiert werden kann.

Für die Bildung des Indigotins aus dem abgespaltenen Indoxyl nahm BRÉAUDAT (2) eine Wirkung von Oxydasen in Anspruch. BEIJERINCK stellte dies in Abrede und führte die Indigotinbildung auf die Wirkung vorhandener kleiner Alkalimengen in den absterbenden Zellen und auf die Wirkung des Luftsauerstoffes ohne Katalysator zurück. Bei Isatis soll in den Blättern nur eine Peroxydase nachweisbar sein. Ganz in Abrede stellen möchte ich aber eine oxydasische Wirkung bei der Indigotinbildung nicht, doch sind hierüber weitere Untersuchungen nötig (3). Nach WENDELSTADT und BINZ (4) soll übrigens die Indigobildung auch bei Sauerstoffabschluß im Reagenzglase möglich sein, und diese Autoren denken an Mitwirkung bacterieller Prozesse. Bei der technischen Darstellung von Indigo im großen scheint nach den Untersuchungen von MOLISCH, SCHULTE IM HOFE, BERGTHEIL, WALTHER (5) vor allem das in den Blättern selbst enthaltene Enzym den Hauptanteil an dem Effekt zu besitzen, wenngleich Bacterien und deren Enzyme doch eine gewisse Rolle bei dem Vorgange spielen könnten. Jedenfalls sind aber für die technische Indigogärung die von Mikroben verursachten Schädigungen des Gärungsverlaufes von großer Bedeutung.

Das Indigotin selbst wurde schon 1866 von BAEYER als Indolderivat erkannt. Lösungsmittel des Indigofarbstoffes sind Terpentinöl, siedendes Paraffin, Petroleum, siedendes Chloroform. Die Substanz ist unverändert sublimierbar. Bei Behandlung mit verschiedenen Reduktionsmitteln liefert es leicht oxydable Leukoprodukte. Die Indigoreduktion ist ein komplizierter Vorgang; sie ist am besten mit Zinkstaub und Bisulfit in saurer Lösung zu bewerkstelligen (6). Indigweiß ist vielleicht Diindoxyl. Daß Zucker in alkalischer Lösung Indigo reduziert, wußte FRITZSCHE (7) bereits 1842. Auch die bei Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 auf Indigotin entstehende Indigotinsulfonsäure, das wasserlösliche „Indigkarmin", verhält sich Reduktionsmitteln gegenüber ähnlich. Wie BOURQUELOT (8) ausgeführt hat, vermag bei Gegenwart von Zucker das Indigkarmin in ganz ähnlicher Weise als Sauerstoffüberträger zu fungieren wie eine Oxydase, und kann in gewissem Sinne als Katalysator der Oxydation des Zuckers aufgefaßt werden.

---

1) F. THOMAS, W. P. BLOXAM u. A. G. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *95*, 824 (1909). — 2) L. BRÉAUDAT, Compt. rend., *127*, 769 (1898); *128*, 1478 (1899). — 3) Vgl. C. BERGTHEIL, Journ. Chem. Soc., *85* (1904), p. 870; Proc. Chem. Soc., *20*, 139 (1904). Photochem. Bildung von Indigo aus Indoxylschwefelsäure mit Fe, U oder Mn als Katalysator: NEUBERG u. SCHWENK, Biochem. Ztsch., *71*, 219 (1915). — 4) H. WENDELSTADT u. A. BINZ, Ber. chem. Ges., *39*, 1627 (1906). — 5) H. MOLISCH, l. c. A. SCHULTE IM HOFE, Ber. pharm. Ges., *12*, 19 (1902). C. BERGTHEIL, l. c. O. WALTHER, Ber. bot. Ges., *27*, 106 (1909). — 6) Vgl. K. REINKING, Färberztg., *23*, 250 (1912). Katalyt. Reduktion mit Nickel in alkal. Lösung: BROCHET, Compt. rend., *160*, 306 (1915). Mit Triäthylphosphin: KISHNER, Journ. russ. chem. phys. Ges., *47*, 2129 (1916). — 7) FRITZSCHE, Compt. rend., *15*, 738 (1842). — 8) E. BOURQUELOT, Bull. Soc. Chim. (3), *17*, 669 (1897).

Bei Oxydation von Indigotin mit Bleidioxyd erhält man den um 2 H ärmeren Dehydroindigo, nach KALB (1) von der Konstitution

[Strukturformel: N, N; C—C; CO, CO]

eine rotgelbe Substanz, die leicht wieder in Indigo übergeht. Die Bisulfitverbindung läßt sich zur Indigofärbung anwenden.

Ein Oxydationsprodukt des Indigotins mit Salpetersäure ist das von ERDMANN und LAURENT (2) erhaltene Isatin, dessen Konstitution

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\HN\end{matrix}>CO \quad \text{oder} \quad C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}>C(OH)$$

Ketoform Enolform

1869 durch KEKULÉ (3) bestimmt worden ist. Es gelang sodann BAEYER und EMMERLING (4) das Isatin wieder zu Indigotin zu reduzieren. Isatin ist nach PERKIN (5) unter die natürlich vorkommenden Pflanzenstoffe zu zählen, indem manche Proben von Java-Indigo, besonders indirubinreiche Sorten etwas Isatin enthalten. Doch dürfte Isatin erst bei der Indigofabrikation aus Indican entstehen. Nachdem es BAEYER (6) geglückt war, das Isatin aus o-Aminophenylessigsäure synthetisch darzustellen, war der Kreis der Indigosynthese zum ersten Male geschlossen. Übrigens erhielten schon EMMERLING und ENGLER (7) etwas Indigotin, als sie das bei Nitrierung von Acetophenon abfallende sirupöse Produkt mit Zinkstaub und Natronkalk erhitzten. NENCKI (8) hat in seinem Befunde, daß Ozon aus in Wasser suspendiertem Indol Indigotin entstehen läßt, vielleicht die erste Indigosynthese (1875) ausgeführt. Größere Bedeutung erlangte erst die Indigosynthese durch BAEYERS berühmt gewordene Darstellung von Indigotin aus Orthonitrozimtsäure (1880) (9).

o-Nitrozimtsäure $C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\,(2)\\CH:CH\cdot COOH\end{matrix}$ gibt ein Dibromid, welches selbst schon beim Kochen mit Alkali etwas Indigotin liefert. Es entsteht nämlich durch die Alkalieinwirkung o-Nitrophenylpropiolsäure $C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\,(2)\\C\equiv C\cdot COOH\end{matrix}$ und weiter durch Ringschluß Isatin: $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>CO$ und CO_2. Isatin liefert bei der Reduktion durch Zucker in alkalischer Lösung Indigotin. BAEYER und DREWSEN (10) gewannen 1882 auch aus o-Nitrobenzaldehyd Indigotin, und BAEYER kam hierauf (11) zur Erkenntnis des

1) L. KALB, Ber. chem. Ges., *42*, 3642 u. 3653 (1909); vgl. auch A. GEO. PERKIN, Proc. Chem. Soc., *22*, 198 (1906). Über das Sauerstoffisologe „Oxindigo" K. FRIES u. A. HASSELBALCH, Ber. chem. Ges., *44*, 124 (1911). Oxydation ferner: WAGNER, Journ. prakt. Chem., *89*, 377 (1914). FRIES, HASSELBALCH u. SCHRÖDER, Lieb. Ann., *405*, 346. FRIEDLÄNDER u. ROSCHDESTWENSKY, Ber. chem. Ges., *48*, 1841 (1915). FRIEDLÄNDER u. SCHENCK, Ebenda, *47*, 3040 (1914). — 2) LAURENT u. ERDMANN, Journ. prakt. Chem., *24*, 11; *25*, 434. — 3) KEKULÉ, Ber. chem. Ges., *2*, 748 (1869). Isatinchemie: C. LIEBERMANN u. R. KRAUSS, Ebenda, *40*, 2492 (1907). W. BORSCHE u. W. JACOBS, Ebenda, *47*, 354 (1914). M. KOHN u. A. OSTERSETZER, Monatsh. Chem., *34*, 1741 (1913). — 4) A. v. BAEYER u. EMMERLING, Ber. chem. Ges., *3*, 514 (1870). — 5) A. G. PERKIN, Proc. Chem. Soc., *23*, 30 (1907). — 6) v. BAEYER, Ber. chem. Ges., *11*, 1228 (1878). — 7) EMMERLING u. C. ENGLER, Ebenda, *3*, 885 (1870). — 8) NENCKI, Ebenda, *8*, 727 (1875). — 9) v. BAEYER, Ebenda, *13*, 2254 (1880). — 10) v. BAEYER u. V. DREWSEN, Ebenda, *15*, 2856 (1882). Vgl. ferner MADELUNG, Lieb. Ann., *405*, 58 (1914). — 11) v. BAEYER, Ebenda, *16*,

Aufbaues von Indigotin, welchen er durch das bekannte Schema $C_6H_4<{}^{CO}_{NH}>C:C<{}^{CO}_{NH}>C_6H_4$ darstellte. Der Stammkohlenwasserstoff des Indigotins wäre das Diphenyldiacetylen $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot C \vdots C \cdot C_6H_5$. Die Gruppe $C_6H_4<{}^{CO}_{NH}>C =$ wurde von Baeyer „Indogen" genannt Nach der Baeyerschen Formel ist das Indigotin ein Diindogen.

Wichtig ist endlich der Zusammenhang des Indigotins mit aromatischen Ortho-Aminosäuren. Schon Fritsche (**1**) entdeckte die reichliche Bildung von o-Aminobenzoesäure oder Anthranilsäure beim Kochen von Indigotin mit KOH oder MnO_2. Anthranilsäure-Malonester liefert mit konzentrierter Schwefelsäure Indigotin. Phenylglycin ergibt in der Kalischmelze Indigotin nach intermediärer Bildung von o-Aminophenylessigsäure (Heumann, 1890). Hinsichtlich der interessanten Geschichte der Indigosynthesen sei nochmals auf die Darstellung von V. Baeyer und Brunck (**2**) verwiesen.

Die Konstitution des Indigkarmins wurde von Vorländer und Schubart (**3**) untersucht; danach ist die Substanz die 1,2,5-Disulfosäure des Indigotins:

```
         /\  /CO\            /CO  /\  /\
HO3S/  \/      \          /      \/  \SO3H
     |   |       >C=C<       |   |
     |   |       /    \      |   |
      \/ \NH/            \NH /\  /
```

Über die, solange man auf den pflanzlichen Indigo allein angewiesen war, praktisch wichtige quantitative Bestimmung des Indigotins existiert eine bedeutende Literatur, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann (**4**). Auch sei auf die Bestimmungsmethoden für das „Harnindican" kurz hingewiesen (**5**), da dieselben bei der Ausarbeitung pflanzenbiochemischer Methoden möglicherweise mitbenutzt werden könnten. Doch wird das zugrunde liegende Verfahren von Wang-Obermayer (**6**) mit Rücksicht auf die neueren Forschungen über Harnindican noch einer Revision bedürfen.

Schon Chevreul war es bekannt, daß käuflicher Indigo außer Indigblau oder Indigotin noch rote und braune Pigmente enthält: Indigrot oder

---

2188 (1883). Indigo-Chromophor: Lifschitz u. Lourié, Ebenda, *50*, 897 (1917). Claasz, Ebenda, *49*, 2079 (1916).

1) Fritzsche, Journ. prakt. Chem., *23*, 67; *28*, 193. Zersetzung von Indigblau durch Alkalien: P. Friedländer u. E. Schwenk, Ber. chem. Ges., *43*, 1971 (1910). Indigoderivate mit aromat. Säurehalogeniden: G. Engi, Ztsch. angew. Chem., *27*, 144 (1913). — **2**) v. Baeyer, Ber. chem. Ges., *33*, Sonderheft 4 (1900). — **3**) D. Vorländer u. Schubart, Ebenda, *34*, 1860 (1901). Über die wirklichen Salze des Indigotins vgl. A. Binz u. A. Kufferath, Lieb. Ann., *325*, 196 (1903). Kolloidales Indigotin: R. Möhlau u. M. R. Zimmermann, Ztsch. Farben- u. Textilchemie, *2*, 25 (1903). Indigotinspektrum: J. M. Eder, Monatsh. Chem., *24*, 13 (1903). — **4**) Vgl. H. M. Rau, Ber. chem. Ges., *18*, Ref. 303 (1885). C. Rawson, Chem. News. *51*, 255; Ber. chem. Ges., *18*, Ref. 460 (1885). C. H. Wolff, Ztsch. analyt. Chem., *17*, 65 (1878). B. W. Gerland, Chem. Zentr. (1896), I, 726. Spektrophotometrisch arbeitete W. F. Koppeschar, Ztsch. analyt. Chem., *38*, 1 (1898). C. Bergtheil u. R. A. Briggs, Journ. Soc. Chem. Ind., *25*, 729 (1906). W. P. Bloxam, Ebenda, p. 735. Rongalit-Titrationsmethode: Jones u. Spaans, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 1001 (1917). — **5**) A. Ellinger, Ztsch. physiol. Chem., *38*, 178. J. Bouma, Ebenda, *39*, 356 (1903). L. C. Maillard, Ebenda, *41*, 437 (1904). H. Oerum, Ebenda, *45*, 459 (1905). P. Rona, Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *3*, 837 (1910); vgl. auch p. 360, Anm. 7. — **6**) Obermayer, Wien. klin. Woch.schr. (1890), p. 176; Ztsch. physiol. Chem., *26*, 427 (1898). A. Wang, Ebenda, *25*, 406 (1898); *27*, 135 (1899).

Indirubin und Indigbraun. Vom Indigrot kann Handelsindigo bis über 10% enthalten. Über diesen Stoff stellte 1856 SCHUNCK Untersuchungen an und von ihm rührt die Benennung Indirubin her. Auch BAEYERS Indigopurpurin ist damit identisch. Die Substanz ist mit Indigotin isomer. SCHUNCK und MARCHLEWSKI (1) nahmen für Indirubin die FORRERsche Formel $C_6H_4<{CO \atop NH}>C:C<{CO \atop C_6H_4}>NH$ an, die auch nach den neuesten Arbeiten von WAHL und BAGARD (2) die am meisten entsprechende ist. Die Indoxylsäure dürfte nach PERKIN (3) Indirubin liefern. Indirubin bildet aus Anilin braune Nädelchen, welche kirschrote Chloroformlösungen geben. Auch dieser Farbstoff liefert mit Reduktionsmitteln Leukoprodukte. Über Bestimmungsmethoden für Indirubin sind Angaben von PERKIN (4) zu vergleichen.

Das Indigbraun hat schon BERZELIUS untersucht (5). Nach PERKIN und BLOXAM (6) kann es sich um ein Kondensationsprodukt des Indoxyls handeln. Es dürfte erst bei der Verarbeitung des Blättermaterials entstehen. Die Indigoferablätter enthalten nach PERKIN (7) übrigens auch eine geringe Menge des bei den Flavonfarbstoffen näher zu besprechenden Cämpherols als Glucosid Cämpheritrin $C_{27}H_{30}O_{14}$, aus dem das Aglucon Cämpherol bei der Aufbereitung abgespalten wird. Über Herkunft und Natur des im Handelsindigo sich findenden sogenannten „Indigleimes" (Indigogluten) ist nichts Genaueres bekannt.

VII. Teil: **Die stickstofffreien zyklischen Kohlenstoffverbindungen im Stoffwechsel der Pflanzen.**

Vorbemerkungen.

In den vorhergehenden Teilen unserer Darstellung haben wir die in regem Umsatze befindlichen organischen Pflanzenstoffe: Saccharide, Lipoide und Proteide in ihrer Entstehung, in ihren Wechselwirkungen sowie in ihrem Zerfall in der Atmung kennen gelernt. Wie uns jedoch bereits die vielen zyklischen stickstoffhaltigen Produkte des pflanzlichen Stoffwechsels, die wir zuletzt behandelt haben, zeigten, und wie wir auch in anderen Gebieten, z. B. am Calciumoxalat, erläutern konnten, gibt es außerordentlich zahlreiche Pflanzenstoffe, welche, obzwar sie von der Pflanze nicht nach außen abgeschieden werden können, sich an dem

1) SCHUNCK u. L. MARCHLEWSKI, Ber. chem. Ges., *28*, 539 (1895). — 2) A. WAHL u. P. BAGARD, Bull. Soc. Chim. (4), *7*, 1090 (1910); *9*, 56 (1911). — 3) A. G. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *95*, 847 (1909); vgl. auch ALBERT, Ber. chem. Ges., *48*, 474 (1915). WAHL u. BAGARD, Bull. Soc. Chim., *15*, 329 (1914). MADELUNG u. TENCER, Ber. chem. Ges., *48*, 953 (1915). MARTINET, Compt. rend., *169*, 183 (1919). — 4) W. P. BLOXAM u. A. G. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *97*, 1460 (1910). KOPPESCHAR, Ztsch. analyt. Chem., *38*, 1 (1898). — 5) BERZELIUS, Pogg. Ann., *10*, 105. — 6) A. G. PERKIN u. W. P. BLOXAM, Proc. Chem. Soc., *23*, 10 (1907); Journ. Chem. Soc., *97*, 1460 (1910). PERKIN, Ebenda, *109*, 210 (1916). — 7) A. G. PERKIN, Proc. Chem. Soc., *23*, 62 (1907).

Stoffumsatze in keiner Weise mehr beteiligen, ja unter Umständen förmlich abgekapselt in verkorkten Zellen in den Geweben abgelagert werden. Die stickstoffhaltigen Substanzen aus dieser Gruppe lassen sich vielfach leicht mit dem Eiweißumsatz in Beziehung bringen. Schwieriger steht es mit den stickstofffreien Körpern dieser physiologischen Gemeinschaft, an die wir nun heranzutreten haben. War man früher geneigt, dieselben ausschließlich mit dem Zuckerumsatze in Beziehung zu bringen, wie es besonders mit den Tannoiden oft geschehen ist, so ist es heute berechtigt, sich zu fragen, ob solche Stoffe nicht häufig sekundär veränderte und desamidierte Produkte des Eiweißstoffwechsels darstellen. Deswegen können wir alle diese Substanzen nicht gut direkt an die Behandlung der Saccharide und Lipoide anreihen, sondern stellen sie lieber neben die stickstoffhaltigen zyklischen Derivate des Stoffwechsels.

So wie bei den Alkaloiden viele Beziehungen der zyklischen Körper zu aliphatischen auftreten, so ist auch bei den stickstofffreien zyklischen Stoffwechselprodukten vielfach ein so enger Zusammenhang mit der aliphatischen Reihe vorhanden, daß es wie u. a. bei den Terpenen höchst unnatürlich wäre, wenn man die zyklischen und aliphatischen Stoffe solcher Gruppen voneinander trennen wollte. Diese engen Beziehungen sind ebensosehr chemischer wie biologischer Natur. Daher haben wir in den folgenden Abschnitten weitgehend nicht zyklische Verbindungen mitzuberücksichtigen.

Ebenso wechselvoll ist die Stellung der zyklischen Kohlenstoffverbindungen in physiologischer Hinsicht zwischen aplastischen und plastischen Materialien des Organismus. Steht es für viele Benzolderivate fest, daß dieselben nicht mehr in das Getriebe des Stoffwechsels eintreten, so vermitteln die mehrwertigen Phenole, die Tannoide, vor allem die Inositgruppe oft Übergänge zu den plastischen Bestandteilen der Pflanzenzelle. Aus mancherlei Gründen halten wir es jedoch für besser, solche Substanzen im Anschlusse an die typisch aplastischen zyklischen Kohlenstoffverbindungen zur Darstellung zu bringen.

Abschnitt 1: **Die stickstofffreien Stoffwechselendprodukte bei niederen Pflanzen.**

Fünfundsechzigstes Kapitel: **Farbstoffe bei Bacterien und Pilzen. Stickstofffreie Produkte nicht näher bekannter Natur.**

§ 1.

Produktion von Pigmenten bei Bacterien.

Die durch Carotine oder durch Bacteriopurpurin gefärbten Bacterien, welche bereits in Bd. I ihre Behandlung gefunden haben (1), unterscheiden sich als Bacterien mit gefärbtem Zelleib von zahlreichen anderen

1) Bd. I, p. 811; über die mikrochemische Charakterisierung von Bacteriopurpurin ferner: H. MOLISCH, Mikrochemie d. Pfl., Jena 1913, p. 199.

Formen, welche Pigmente nach außen hin abscheiden, in ihrem Zellkörper jedoch farblos bleiben. BEIJERINCK (1) nannte die letztere Gruppe von Pigmentbacterien chromopare Bacterien. Jene Formen, bei denen der ausgeschiedene Farbstoff den Zellen dicht anhaftet, kann man mit BEIJERINCK als parachromopare Bacterien zusammenfassen.

Man kennt außerordentlich viele chromopare Bacterienarten, welche gelbe, braune, rote, blaue, violette oder fast schwarze Pigmente ausscheiden. Manche Bacterienfarbstoffe zeigen auffällige Fluoreszenz. Bei keinem einzigen dieser Pigmente ist bisher, trotzdem man sich mit diesen Stoffen viel abgegeben hat, die chemische Natur feststellbar gewesen. Die reaktionelle Ähnlichkeit mit gleichnuancierten Anilinfarben (2) ist eine bedeutungslose Äußerlichkeit.

Von den roten Bacterienfarbstoffen, welche, wie die Monographie der roten Bacillen von MARY HEFFERAN (3) zeigt, bei vielen Arten der Gattung Bacillus, aber auch in mehreren anderen Gattungen, so Spirillum (rubrum von ESMARCH) vorkommen, ist besonders das Pigment des Bac. prodigiosus, das „Prodigiosin", seit SCHRÖTER oft studiert worden. Actinomyces erythrochromogenes, der ein rotes wasserlösliches, also von Carotin differentes Pigment führt (4), dürfte ebenfalls in diese Gruppe pigmentführender Mikroben zu zählen sein.

Der Farbstoff eines von STADLINGER und PODA (5) aus Butter gezüchteten Bacteriums verhält sich identisch mit Prodigiosin. Das Prodigiosin, dessen Reaktionen und spektrales Verhalten mehrfach untersucht sind (6), löst sich in Alkohol mit roter Farbe; auf Alkalizusatz wird die Lösung gelb, mit viel Schwefelsäure färbt sie sich veilchenblau. GRIFFITHS schrieb dem Prodigiosin die Formel $C_{38}H_{56}NO_5$ zu. SCHOTTELIUS (7) hob hervor, daß seine Bildung stets mit der Produktion von Trimethylamin verbunden ist. Nach diesem Forscher ist Sauerstoffgegenwart zur Pigmentbildung, wie zum Wachstum von Prodigiosus nicht unbedingt nötig. Hingegen werden die Kulturen bei dauerndem Aufenthalt bei 38—39° C farblos und nehmen nach Rückversetzung in gewöhnliche Temperatur ihre Pigmentproduktion erst nach einiger Zeit wieder auf. Es ist hinzuzufügen, daß das extrahierte Pigment von Prodigiosus, wie andere Bacterienfarbstoffe, gegen Licht und Temperatureinflüsse empfindlich ist (8). Nach CORDIER und PÉJU (9) soll auch durch Äther und andere Narkotica Pigmentverlust bei Prodigiosuskulturen eintreten, der nach einiger Zeit wieder vorübergeht. Es ist nicht ausgeschlossen und bisher ungenügend untersucht, ob nicht das

---

1) M. BEIJERINCK, Bot. Ztg. (1891), p. 726. Pigmentbildung u. systemat. Verwandtschaft bei Bacterien. J. KLIGLER, Biochem. Bull., *3*, 458 (1914). Extraktion von Bacterienfarbstoffen: PH. LASSEUR, Compt. rend. Soc. Biol., *76*, 819 (1914). — 2) O. ERDMANN, Journ. prakt. Chem., *166*, 385. J. SCHRÖTER, Cohns Beitr. Biol. d. Pfl., *1*, 117 (1872). — 3) M. HEFFERAN, Zentr. Bakt., II, *11*, 311 (1903). Über den dem Prodigiosin ähnlichen Farbstoff von Bac. kiliensis: N. PETROW, Bot. Zentr., *90*, 270 (1902). Roter Bodenbacillus: A. SARTORY, Soc. Biol., *74*, 51 (1913). Micrococcus: DUDTSCHENKO, Zentr. Bakt., II *42*, 529 (1914). Über ein carotinartiges Pigment, das nach außen abgeschieden wird, vgl. MORGENTHALER, Ebenda, *46*, 444 (1916). KLEBAHN, Mitteil. Inst. f. allg. Bot. Hamburg, *4*, 1 (1919). — 4) Vgl. A. KRAINSKY, Zentr. Bakt., *41*, 668 (1914). — 5) H. STADLINGER u. J. PODA, Milchwirtsch. Zentr., *2*, H. 3 (1906). — 6) Reaktionen: O. HELM, Arch. Pharm. (1875), p. 19. KRAFT, Kochs Jahresber. Gär.org. (1902), p. 118. Spektrum: SCHRÖTER, l. c. A. B. GRIFFITHS, Compt. rend., *115*, 321 (1892). Spektrophotometr. Prüfung von Prodigiosin und anderen Bacterienfarbstoffen: V. SCAFFIDI, Giorn. internaz. med.-chim. (1913), Nr. 50. — 7) M. SCHOTTELIUS, Festschr. f. Kölliker (1887). — 8) Vgl. M. v. EISLER u. L. v. PORTHEIM, Zentr. Bakt., II, *40*, 1 (1914). — 9) M. CORDIER, G. PÉJU u. H. RAJAT, Soc. Biol., *65*, 344 u. 376 (1908).

Farbloswerden von Bacterienkulturen auf die gleichzeitige Produktion oder Mehrproduktion bestimmter anderer Substanzen zurückzuführen ist, unter deren Einfluß der rote Farbenton schwindet. Nach PÉJU und RAJAT (1) soll übrigens die Pigmentierung von Prodigiosus mit dem Alkalizusatz zum Nährsubstrate variieren. Nach SULLIVAN (2) äußert sich in anderen Fällen ein Gehalt des Nährbodens an Milchsäure oder an Pepton günstig auf die Pigmenterzeugung. Prodigiosus ist gegen höhere Temperatur hinsichtlich der Färbung besonders empfindlich. 37° C wirkt noch günstig auf das Wachstum, aber bereits sehr hemmend auf die Pigmentbildung (3). Für die Vererbungslehre sind diese Beobachtungen an Prodigiosus von besonderem Interesse. Es wäre wertvoll zu erfahren, ob man wirklich experimentell farblose Rassen dauernd induzieren kann, was nach den vorliegenden Erfahrungen noch nicht möglich war (4). Daß die Farbstoffbildung von Prodigiosus an Darreichung von Schwefel, Magnesium, Phosphorsäure und voraussichtlich noch anderen Stoffen gebunden ist (5), kann nicht überraschen, läßt jedoch irgendwelche kausale Aufklärung der Pigmentbildung nicht zu.

Nach GAZZETTI (6) schwächt Glycerinzusatz zum Nährboden im allgemeinen die chromogene Funktion ab, wobei das Wachstum ein sehr üppiges bleiben kann. Doch berichtete andererseits CAMINITI (7), daß eine Streptothrix gerade durch Glycerin zur Ausbildung eines braunen Pigmentes angeregt wird, so daß von einer allgemeinen Regel kaum die Rede sein kann. RITTER (8) fand ausgezeichneten Einfluß von Kohlenhydratzufuhr auf die Pigmentbildung der Planosarcina agilis und Sarcina lutea.

Sehr verschiedenartig ist der Einfluß der Sauerstoffzufuhr auf die Pigmentausbildung der Bacterien. In manchen Fällen sistiert bereits Überdecken des Kulturmediums mit einer Ölschichte die Pigmentbildung, ohne daß dabei das Wachstum der Bacterien gehemmt zu werden braucht (9). Micrococcus ureae stellt wieder bei O-Mangel sein Wachstum ein, bildet aber gleichzeitig ein braunes Pigment, welches unter normalen Verhältnissen nicht auftritt (10). Das ESMARCHsche Spirillum rubrum bildet seinen Farbstoff nur im anaeroben Leben. Selbstverständlich wird Sauerstoffzutritt eine Vorbedingung zur Pigmentbildung sein, wenn das Pigment als Oxydationsprodukt primär gebildeter Stoffwechselerzeugnisse anzusehen ist. Solche Fälle hat besonders BEIJERINCK (11) der Aufmerksamkeit gewürdigt und darauf hingewiesen, daß bestimmte Bacterien Chinasäure zu Protocatechusäure, Quercit zu Pyrogallol und Tyrosin zu Melanin verarbeiten. Nach KRAINSKY färbt Actinomyces chromogenes gleichfalls Eiweißnährboden schwarz. BEIJERINCK hat auch die Bildung von Chinon als chromogene Funktion bei Bacterien erkannt. Zu diesen Mikroben zählt eine von dem genannten Forscher zuerst festgestellte verbreitete Essigsäuremikrobe, Acetobacter melanogenum, die einen braunen Farbstoff erzeugt, welcher mit Eisensalzen eine schwarze Färbung gibt (12).

---

1) G. PÉJU u. H. RAJAT, Soc. Biol., *62*, 792 (1907). — 2) M. K. SULLIVAN, Journ. med. research., *14* (1905). — 3) DELANOË, Soc. Biol., 13. April 1906. — 4) Hierzu auch F. FUHRMANN, Mitteil. naturwiss. Verein Steiermark f. 1906, p. 22 (1907). — 5) W. KUNTZE, Ztsch. Hyg., *34*, 169 (1900); Zentr. Bakt., Orig. I, *45*, 299 (1907). SULLIVAN, l. c. — 6) C. GAZZETTI, Arch. Farm. Sper., *11*, 235 u. 413 (1911). — 7) R. CAMINITI, Zentr. Bakt., I., *43*, 753 u. *44*, 193 (1907). — 8) G. RITTER, Ebenda, II, *28*, 609 (1910). — 9) LIBORIUS, Ztsch. Hyg., *1*, 115. — 10) R. v. LIMBECK, Prager med. Woch.schr. (1887), p. 189. — 11) M. W. BEIJERINCK, Akad. Amsterdam (1911), p. 1066. — 12) BEIJERINCK, Zentr. Bakt., II, *29*, 169 (1911). Auch Versuche von COPELAND, Ebenda, *15*, 242 (1905), dürfen hier herangezogen werden.

Lichtzutritt wirkt auf die Pigmentbildung verschieden. Manche Bacterien bilden nach GROTENFELD (**1**) ihre Farbstoffe nur im Dunkeln aus, andere, wie der von PROVE (**2**) untersuchte Micrococcus ochroleucus, nur im Licht. Hemmung der Pigmentbildung bei Prodigiosus und Fluorescens durch Radiumstrahlen gaben BOUCHARD und BALTHAZARD (**3**) an.

Recht wenig ist hinsichtlich der nicht selten auftretenden blauen und violetten Bacterienpigmente bekannt (**4**). Der violette Farbstoff des von MARSH. WARD (**5**) untersuchten Wasserbacillus wird durch Alkali grün und Säuren stellen die ursprüngliche Farbe wieder her. Die Lösung eines durch HARTLEY untersuchten violetten Bacterienfarbstoffes in Alkohol bleichte an der Sonne aus (**6**). Den durch Bacterien erzeugten Farbstoff der blauen Milch hielt SCHOLL (**7**) für eine Ammoniak-Fettsäureverbindung, was sehr unwahrscheinlich klingt. Auch von diesem Bac. cyanogenes der blauen Milch kennt man pigmentloses Wachstum (**8**).

Das blaue Pigment von Bac. pyocyaneus, Pyocyanin genannt, studierten zuerst WASSERZUG und ROGER (**9**). GESSARD (**10**) extrahierte das Pyocyanin aus den Kulturen mit Chloroform und fand, daß es noch von einem grünen fluoreszierenden Farbstoffe begleitet wird. Auch BABES (**11**) fand beide Pigmente wieder, welche je nach den Kulturbedingungen in verschiedenen Mengen auftreten. Dazu kommen nach GESSARD noch zwei weitere Pigmente: ein grünlichgelbes, das am Schluß der Oxydation rot wird, und ein rotbrauner Farbstoff, der schwärzliche Töne erzeugt. Das rotbraune „Pyoxanthin" von FORDAS, welches BOLAND (**12**) aus dem Pyocyanin entstehen läßt, fällt wohl mit dem letztgenannten Farbstoff zusammen. Daß Pyocyaneus ein Farbstoffgemenge erzeugt, geht auch aus den Untersuchungen von NOGIER (**13**) hervor. Charakteristisch ist für Pyocyaneus nur das Pyocyanin. GESSARD sprach dasselbe als eine den Ptomainen nahestehende N-haltige Base an. Der grün fluoreszierende Farbstoff ist bei vielen anderen Bazillen gleichfalls ausgebildet. Er soll nach HOFFA (**14**) ein Proteinstoff sein, der nur in ammoniakalischer Lösung fluoresziert. Die bei Pyocyaneus und seinen Verwandten auftretenden rotbraunen und braunen Färbungen hängen nach STETTENHEIMER mit dem Tyrosinstoffwechsel zusammen, und werden durch Gegenwart von Tyrosin begünstigt (**15**).

Auch von Pyocyaneus ist pigmentloses Wachstum unter bestimmten Bedingungen bekannt (**16**). Die Korrelation beim Wegbleiben gewisser Bestandteile des Nährsubstrates (**17**) ist oft studiert worden. Vielleicht darf man aus dem Unterbleiben der Pyocyaninbildung bei N-Mangel den Schluß

---

1) GROTENFELD, Fortschr. d. Med. (1889), p. 41. — **2**) PROVE, Cohns Beitr. z. Biol. d. Pfl., *4*. — **3**) CH. BOUCHARD u. BALTHAZARD, Compt. rend., *142*, 819 (1906). — **4**) Über die Violaceus-Bacterien vgl. BEIJERINCK, Fol. microbiol., *4*, H. 2 (1916). — **5**) MARSH. WARD, Ann. of Bot., *12*, 59 (1898). — **6**) W. J. HARTLEY, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., *14*, 63 (1914). — **7**) H. SCHOLL, Fortschritt. d. Med. (1889), p. 801. — **8**) P. BEHR, Zentr. Bakt., *8*, 485 (1890). — **9**) E. WASSERZUG, Ann. Pasteur, *2*, 581 (1887). CHARRIN u. ROGER, Soc. Biol. (1887), p. 596. — **10**) C. GESSARD, Compt. rend., *110*, 418 (1890); Ann. Inst. Pasteur, *33*, 241 (1919). — **11**) A. BABES, Soc. Biol. (9), *1* 438 (1890). ROHRER, Zentr. Bakt., *11*, 327 (1892). K. THUMM, Arb. Bakt. Inst. techn. Hochsch. Karlsruhe, *1*, 291 (1895). CHARRIN u. DE NITTIS, Soc. Biol. (1898), p. 721. H. NOEPKE, Dissert. Leipzig 1897. — **12**) G. W. BOLAND, Zentr. Bakt., I, *25*, 897 (1899). — **13**) TH. NOGIER, A. DUFOURE u. DUJOL, Journ. Physiol. Path., *15*, 633 (1913). — **14**) HOFFA, Münch. med. Woch.sch. (1891), Nr. 14. Über Pyocyanin noch FURLANI, Sitz.ber. Wien. Ak. I, *128*, 25 (1919). C. GESSARD, Compt. rend., *170*, 298 (1920). — **15**) STETTENHEIMER, Verh. phys.med. Soc. Würzburg, *42*, 141 (1912). — **16**) CHARRIN u. PHISALIX, Compt. rend., *114*, 1565 (1892). — **17**) THUMM, l. c. A. CHRISTOMANOS, Ztsch. Hyg., *36*, 258 (1901). E. O. JORDAN, Botan. Gaz., *27*, 19 (1899). v. KUESTER, Arch. klin. Chir., *60*, 621 (1899). SULLIVAN, Zentr. Bakt., *10*, 386 (1903).

ziehen, daß das Pyocyanin ein N-haltiges Pigment ist (1). Durch Tyrosindarreichung wird die Bildung des Pyocyanins nicht beeinflußt. Wahrscheinlich steht das Pyocyanin irgendwie mit den Pigmenten der nahestehenden fluorescierenden Bacterien (B. fluorescens liquefaciens u. a.) in genetischer Beziehung (2); letztere sollen nach STETTENHEIMER unter Umständen sogar zur Bildung von Pyocyanin selbst befähigt sein (B. punctatum).

Von den gelben Bacterienfarbstoffen scheinen nicht alle, nach den Löslichkeitsverhältnissen zu urteilen, zu den Lipochromen zu gehören. So führt nach KRAINSKY Actinomyces cellulosae einen gelben wasserlöslichen Farbstoff, während das gelbe Pigment des Act. flavus in Wasser unlöslich ist. Micrococcus flavus bildet ein lebhaft chromgelbes Pigment (3).

Die bisher bei Bacterien beobachteten grünen Farbstoffe haben, wie schon Bd. I, p. 606 bemerkt, mit Chlorophyll nicht das mindeste zu tun. Jedoch sind sie anscheinend immer im Gegensatze zu den früher erwähnten Farbstoffen intracellulär abgelagert. Dahin gehört das durch MERCIER und LASSEUR (4) von einem Bacill. chlororhaphis angegebene Chlororhaphin, welches krystallisierbar ist und der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_3O$ entsprechen soll. Auch ein brauner Farbstoff, Oxychlororhaphin, wurde in dieser Mikrobe gefunden. Die Produktion dieses in organischen Solventien löslichen Farbstoffes hängt von der Temperatur, von Darreichung von Eisen und Kohlenhydraten und anderen Verhältnissen ab. Ein dunkelgrünes Pigment findet sich nach KRAINSKY bei Actinomyces viridichromogenes.

Schwarzbraunes Pigment fand BEIJERINCK (5) bei seinem Bac. cyaneofuscus; es steht in Beziehungen zu einem in blauen Sphäriten erhältlichen, in seinem Verhalten an Indigotin erinnernden Stoff dieser Bacterien. Auch Bac. mesentericus niger von BROQUIN-LACOMBE (6) bringt ein Pigment hervor, das erst blau, dann braun und braunschwärzlich wird. Der braune Farbstoff des Bact. brunneum ist in Äther-Alkohol löslich und soll nach THORPE (7) die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_3$ haben. Ein braunes Pigment bildet bekanntlich auch Azotobacter chroococcum, dessen Farbstoffbildung durch Gegenwart von Kreide und Dextrin im Nährboden sehr gefördert wird (8). Das Azotobacterpigment ist, allerdings nicht unverändert, in Alkali löslich. Ein schwarzes, chemisch nicht näher bekanntes Pigment gab BIEL (9) von einem Kartoffelbacillus an. Von Interesse ist der durch CHALMOT und THIRY (10) studierte Bac. polychromogenes, dessen Pigment bei der Zucht auf verschiedenen Nährböden ganz verschiedene Nüancen zeigt. Dies ist ein Ausnahmefall; sonst zeigen auch scheinbar recht gleichartige Farbstoffe verschiedener Bacterienarten, wie SCHNEIDERS (11) Untersuchungen erwiesen, stets reaktionelle und spektroskopische Verschiedenheiten.

---

1) E. AUBEL u. H. COLIN, Soc. Biol., *74*, 790 (1913). — 2) Andere Mikroben dieser Gruppe: FR. FUHRMANN, Mitteil. naturwiss. Verein Steiermark (1904) p. 82. H. A. EDSON u. C. W. CARPENTIER, Zentr. Bakt., *34*, 61 (1912). — 3) H. HUSS, Ebenda, II, *19*, 518 (1907). — 4) A. PH. LASSEUR, Thèse de Nancy, 1911. L. MERCIER u. LASSEUR, Compt. rend., *152*, 1415 (1911). — 5) M. BEIJERINCK, Botan. Ztg. (1891), p. 726. — 6) A. BROQUIN-LACOMBE, Soc. Biol., *74*, 331 (1913). — 7) A. THORPE, Chem. News, *72*, 82 (1895). — 8) W. L. OMELIANSKY u. O. P. SSEWEROWA, Zentr. Bakt., II, *29*, 643 (1911). — 9) W. BIEL, Ebenda, II, *2*, 137 (1896). — 10) G. THIRY, Soc. Biol. (1896), p. 885. E. CHALMOT u. THIRY, Bot. Gaz., *30*, 378 (1900); Zentr. Bakt., II, *11*, 296 (1903). Bact. polychromicum: H. ZIKES, Wiesner-Festschr., Wien 1908, p. 357. — 11) P. SCHNEIDER, Zentr. Bakt., I, *16*, 633 (1894). Sonstige Lit. üb. Bacterienpigmente: E. LUCKHARDT, Dissert. Freiburg 1901. H. PAPENHAUSEN, Arbeit. d. bact. Inst. Karlsruhe, Bd. III, H. 1 (1904). BAZAREWSKI, Zentr. Bakt., II, *15*, 1 (1905). DIDLAKE, Ebenda, p. 193. Farb- u. Riechstoffe d. Bact.: GAEHTGENS, Ztsch. wiss. Mikr., *22*, 293 (1905).

Anhang: Riechstoffe der Bacterien.

Abgesehen von den zahlreichen, bei vielen anderen Gelegenheiten erwähnten gut charakterisierten, stark riechenden flüchtigen Stoffwechselprodukten der Bacterien: wie Schwefelwasserstoff, Indol und Skatol, Trimethylamin, Valerian- und Capronsäure, verschiedene Ester, gibt es Stoffe, deren Geruch für bestimmte Bacterienarten charakteristisch ist, und deren Natur man nicht näher kennt.

Wahrscheinlich ist auch der Erdgeruch des Humusbodens wesentlich durch bacterielle Stoffwechselprodukte bedingt. Nach BERTHELOT (1) und ANDRÉ ist der Riechstoff der feuchten Ackererde mit den Wasserdämpfen flüchtig, gibt die Jodoformprobe und hat keine Aldehydeigenschaften. RULLMANN (2) beschrieb eine „Cladothrix odorifera", welche auf allen Nährsubstraten kräftigen Erdgeruch erzeugt.

§ 2.

Farbstoffe bei höheren Pilzen.

Außer den Chromolipoiden (Carotinen), deren Vorkommen bei Pilzen bereits in Bd. I, p. 810 behandelt wurde, bringen höhere Pilze eine große Zahl andersartiger Pigmente hervor (3), über deren chemische Natur und Bedeutung im Stoffwechsel noch sehr wenig bekannt ist; doch dürften diese Stoffe eine relativ kleine Rolle im Haushalte des Organismus spielen. Nicht immer ist die Farbstoffproduktion bei Pilzen ein sich unter allen Verhältnissen vollziehender Stoffwechselvorgang. So kann man bei Aspergillus niger unter Bedingungen, die der Conidienbildung nicht günstig sind, häufig ein auffallendes Hervortreten eines gelben Farbstoffes im conidienlosen weißen Myzel beobachten. MILBURN (4), welcher die Bildung dieses Farbstoffes unter den verschiedensten Ernährungsbedingungen feststellte, meint Beziehungen zu dem schwarzbraunen Conidienpigment annehmen zu dürfen. WEHMER (5) hat mit Recht die Aufmerksamkeit auf den Umstand gelenkt, daß anwesende Farbstoffe durch gleichzeitig gebildete anderweitige Stoffe einen Wechsel in der Farbenintensität, bis zur Farblosigkeit erfahren können, so daß man aus dem Ausbleiben der Färbung nicht ohne weiteres auf Nichtvorhandensein des betreffenden Farbstoffes schließen darf. Mucor Rouxii, der Pilz der chinesischen Hefe, bildet nach WEHMER und VUILLEMIN (6), auf Reis gezüchtet, einen charakteristischen orangegelben Farbstoff aus, der in Tröpfchen im Zellinhalt auftritt und krystallisierbar ist; dasselbe Pigment erscheint auch bei Aussaat des Pilzes auf Kartoffelscheiben bei Bacteriengegenwart. Auf Zuckerlösung bleibt das Myzel jedoch farblos. Viele Beobachtungen über die Variation der Farbstoffbildung unter dem Einflusse äußerer Faktoren bieten die Arbeiten von MILBURN über Hypocrea rufa und von BESSEY (7) über Fusarium-Arten. Unbeständig ist auch das von R. MEYER (8) an seinem Penicillium variabile be-

1) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., *112*, 598. — 2) RULLMANN, Zentr. Bakt., I (1895), p. 884; (II), *2*, 116 (1896); Lafars Handb. d. techn. Mykol., *3*, 211 (1904). Die Mikrobe wird jetzt der Gattung Actinomyces zugezählt. — 3) Übersicht: W. ZOPF, in Schenks Handb. d. Botan., *4*, 418 (1890). G. NADSON, Die Pigmente d. Pilze (1891); Bot. Zentr., *50*, 108 (1892). Mikrochemie: H. MOLISCH, Mikrochemie d. Pfl., Jena 1913, p. 195. — 4) TH. MILBURN, Zentr. Bakt., II, *13*, 269 (1904). — 5) C. WEHMER, Mycol. Centr., *2*, 195 (1913). — 6) C. WEHMER, Zentr. Bakt., II, *6*, 362 (1900). VUILLEMIN, Ebenda, *8*, 411 (1902); Compt. rend., *134*, 366 (1902). — 7) E. A. BESSEY, Flora, *93*, 301 (1904). — 8) R. MEYER, Apoth.-Ztg., *28*, 763 (1913); Mycol. Centr., *4*, 72 (1914).

obachtete merkwürdige Pigment, indem es wohl auf Rohrzucker- oder Dextrinlösung erscheint, jedoch ausbleibt, falls der Pilz auf festem Gelatinesubstrat gezogen wird. Das Pigment ist ein in Alkohol löslicher gelber Farbstoff, der im Zellinhalte gelöst ist, durch schwaches Alkali entfärbt wird, durch starke Säuren hingegen blutrot tingiert wird. Es kann eine Farbstoffbildung bei Pilzen selbst dadurch vorgetäuscht werden, daß Bacterienfarbstoffe aus der umgebenden Flüssigkeit aufgenommen und gespeichert werden, wie es an Oidien, die mit Bazillen der blauen Milch zusammen wuchsen, beobachtet worden ist (**1**).

Bei den Conidienpilzen ist die Ausbildung von Farbstoffen überraschend mannigfaltig. Selbst in den durch eine einförmige Conidienfarbe ausgezeichneten Gattungen Aspergillus und Penicillium sind rote, gelbe und andersfarbige Pigmente verbreitet. Gelben Farbstoff fanden SARTORY und BAINIER (**2**) bei Asperg. Scheelii, dessen Pigment alkohollöslich ist und Fluorescenz zeigt, sowie bei Penic. citricolum. Asperg. disjunctus und sejunctus produzieren roten Farbstoff, der in Wasser unlöslich ist. Das rote Pigment von Penicillium divergens wird mit Alkali blau. Bei Penic. africanum von afrikanischem Zuckerrohr fand DOEBELT (**3**) einen roten Farbstoff, dessen Ausbildung durch kohlenhydratreichen Nährboden gefördert wird, daneben einen gelben, der in Äther löslich ist. Einen grünschwarzen Farbstoff bringt Asperg. umbrosus hervor (SARTORY). Über die Aspergilluspigmente hat WEHMER (**4**) zusammenfassend berichtet. Der dunkle Conidienfarbstoff des Asperg. niger, das Aspergillin, ist nach den Untersuchungen von LINOSSIER (**5**) in Ammoniakwasser und anderen Alkalien mit rotbrauner Farbe löslich; solche Lösungen sind leicht oxydabel. Auch Alkohol löst den Farbstoff. Die Asche des Aspergillins soll Fe-haltig sein. LINOSSIER schreibt diesem Pigmente eine Rolle bei der Atmung zu. PHIPSONS Meinung (**6**), daß der Farbstoff der Palmella cruenta mit Aspergillin identisch sei, ist gewiß nicht zutreffend. In Kulturen von Asperg. glaucus beobachtete KLÖCKER (**7**) einen Farbstoff, welcher Ähnlichkeiten mit Fluorescein aufwies. BRENNER (**8**) untersuchte die Bedingungen der Ausbildung für den Farbstoff von Penic. purpurogenum näher. Mg ist zur Pigmentbildung unentbehrlich, Fe nicht. Der Farbstoff ist eine schwache Säure. Den auffallenden roten Farbstoff von Monascus purpureus, welcher als „Ang-Khak“ in Ostasien zum Färben von Eßwaren und Getränken verwendet wird, untersuchten PRINSEN GEERLIGS, VORDERMANN und BOORSMA (**9**). Das Pigment ist in Chloroform, Alkohol und Äther löslich. Nach BOORSMA kann man eine in Soda lösliche Fraktion: α-Oryzaerubin, von einem in Soda unlöslichen β-Oryzaerubin abtrennen. Das Monascin von Monascus Paxii soll von dem vorerwähnten Pigment verschieden sein(**10**). PRINSEN GEERLIGS nahm an, daß es sich um Anthrachinonderivate handelt, was jedoch nicht erwiesen ist.

---

1) A. WOLFF, Zentr. Bakt., II, *38*, 289 (1913). — **2**) SARTORY u. BAINIER, Soc. Biol., *70*, 776 (1911); Ebenda, p. 639; Bull. soc. mycol., *28*, 257 u. 270 (1912); Gelbes Mycel b. Penicillium glaucum var.: MARTINI u. DÉRIBÉRÉ, Compt. rend. Soc. Biol., *75*, 709 (1914). — **3**) H. DOEBELT, Ann. mycol., *7*, 315 (1909). — **4**) C. WEHMER, Lafars Handb. techn. Mycol., *4*, 258 (1906). — **5**) G. LINOSSIER, Compt. rend., *112*, 489 u. 807 (1891). — **6**) PHIPSON, Ebenda, *112*, 666 (1891). — **7**) A. KLÖCKER, Compt. rend. Carlsberg, *11*, 312 (1917); Zentr. Bakt., II, *46*, 225 (1916). — **8**) W. BRENNER, Svensk. Bot. Tidskr., *12*, 91 (1918). — **9**) H. C. PRINSEN GEERLIGS, Chem.-Ztg., *19*, 1311 (1895). BOORSMA, Chem. Zentr. (1896), I, p. 1130. WEHMER, Zentr. Bakt., II, *3*, 105 (1897). — **10**) A. LINGELSHEIM, Hedwigia, *57*, 253 (1916). —

Für die roten Hefen, deren Pigmente teilweise zu den Chromolipoiden gehören, fand ANDO (1), daß sie sich auch in Abwesenheit von Licht entwickeln. Die verschiedenen Farbstoffe der Torulaformen wurden von WILL (2) eines näheren Studiums gewürdigt. Hier finden sich gelbe, gelbgrüne, rote und auch fluorescierende Pigmente ausgebildet. Die roten Torulafarbstoffe lösen sich am besten in Chloroform oder CS_2 mit tiefroter Farbe und scheinen Mischungen von Caroten mit einem davon verschiedenen Pigment. Am stärksten ist die Farbstoffbildung im Dunklen. Volles Licht wirkt auf deren Bildung nicht günstig, und ebenso sind bestimmte N-Quellen nötig, damit sich der Farbstoff ausbildet.

Sodann verdienen einige Hyphomycetenfarbstoffe Erwähnung. Epicoccum purpurascens bringt ein rotes Pigment hervor, das nach NAUMANN (3) zu seiner Bildung Gegenwart von Mg nötig hat, sowie eine geeignete N-Quelle. Nitrate wirken sehr günstig. Das Pigment wird durch Säure gelb, durch Alkali rot. Auch bei der Pilzkultur hindert saure Reaktion die Färbung, während schwache Alkalescenz fördert. Der Farbstoff ist alkohollöslich. Bei der durch SCHKORBATOW (4) neu beschriebenen Gemmophora purpurascens fördert Dextrinzufuhr stark die Farbstoffbildung. Der rote Farbstoff des Fusarium Heidelbergianum und der violette von Cephalosporium subsessile erscheint nach SELIBER (5) in Stärkekulturen dieser Pilze und wird auf Säurezusatz gelb oder rot; Alkali bedingt den entgegengesetzten Umschlag.

Der die Rinde des Mutterkornsclerotiums violettbraun färbende Stoff wurde bereits durch VAUQUELIN (6) untersucht. Das Sclererythrin färbt die Membranen der Rindenhyphen, ist in Alkohol, auch in Alkalien mit rotvioletter Farbe löslich und durch Erdalkalien fällbar (7). Seine Reaktionen und das Absorptionsspektrum sind mehrfach studiert worden (8). Ein Derivat des Sclererythrins soll DRAGGENDORFFS „Sclerojodin" sein, welches gemeinsam mit dem Hauptpigmente gefunden wird und in KOH oder H_2SO_4 mit jodähnlicher Farbe löslich ist. FREEBORN (9) fand ferner eine gelbe Substanz im Mutterkorn auf, die der Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_7$, H_2O entspricht und nach ihrem Verhalten 4 OH-Gruppen und eine Ketogruppe führt. Es dürfte sich um ein Flavonderivat handeln. Das Scleroxanthin von DRAGGENDORFF, angeblich $C_7H_7O_3$, dürfte damit zusammenfallen.

Farbstoffe, die jenem aus der Mutterkornrinde ähnlich sind, finden sich häufig bei Pilzen. Auch die braunen bis schwarzen Färbungen bei vielen Ascomyceten und Pilzsporen dürften verwandte Stoffe darstellen, in anderen Fällen, wie bei den kohligen Gehäusen von zahlreichen Pyrenomyceten vielleicht phytomelanartige Substanzen betreffen. In früherer Zeit wurde öfters an Beziehungen zu Huminstoffen gedacht (10). Nach

---

1) K. ANDO, Orig. Com. 8th Int. Congr. Appl. Chem., *14*, 7 (1912). — 2) H. WILL, Zentr. Bakt., *34*, 1; *35*, 81 (1912). Ferner GROSBÜSCH, Ebenda, *42*, 625 (1915). WILL, Ebenda, *46*, 226 (1916). CHAPMAN, Biochem. Journ., *10*, 548 (1916). — 3) L. W. NAUMANN, Hedwigia, *51*, 135 (1911) u. Dissert. Berlin 1910. — 4) L. SCHKORBATOW, Ber. botan. Ges., *30*, 474 (1912). — 5) G. SELIBER, Compt. rend., *150*, 1707 (1910). Fusarium orobanches: BEZSSONOW, Compt. rend., *159*, 448 (1914). — 6) VAUQUELIN, Ann. Chim. et Phys. (2), *3*, 337 (1816). — 7) DRAGGENDORFF u. PODWYSSOTZKY, Arch. exp. Path., *6*, 163 (1876). — 8) R. PALM, Ztsch. analyt. Chem., *22*, 319 (1883). TICHOMIROW, Pharm. Ztsch. f. Rußl. (1885), p. 241. A. FERNAU, Pharm. Post, *40*, 133 (1907). Bestimmung: MARINO-ZUCCO u. DUCCINI, Gazz. chim. ital., *44*, II, 437 (1914). — 9) A. FREEBORN, Pharm. Journ. (4), *34*, 568 (1912). — 10) H. BRACONNOT, Ann. Chim. et Phys. (2), *69*, 434 (1838). H. LUCAS, Lieb. Ann., *37*, 90 (1841).

BACHMANN (1) handelt es sich bei dem „schwarzen" Apothecienfarbstoff einer Reihe von Flechten um blaue oder braune Pigmente, während SENFT (2) für Biatora fusca ein phytomelanartiges Verhalten des Farbstoffes angibt. Die geschwärzten Hyphen in den Gehäusen pyrenocarper Flechten quellen in KHO nicht so stark auf wie die farblosen.

Von den roten Pigmenten der Hutpilze besitzen eine Reihe, wie A. WEISS (3) für Russulapigmente zeigte, in alkoholischer Lösung eine schöne Fluorescenz. Dahin gehört wohl das von PHIPSON (4) angegebene Ruberin, das blaue Fluorescenz zeigt. Übrigens ist auch das Pigment der Aspergillacee Penicilliopsis clavariaeformis, das von REINKE (5) dargestellte Mycoporphyrin, ein schön orangefarben fluoreszierender Stoff. Ein rotes Russulapigment, das POTRON (6) studierte, war in heißem Wasser löslich und gab mit Essigsäure einen Farbenumschlag. So wie diese Stoffe wenig bekannt sind, so weiß man auch über das rote Pigment der Amanita muscaria nichts Bestimmtes (7). GRIFFITHS gab dem Amanitin die Formel $C_{19}H_{18}O_6$, es ist unlöslich in Wasser, mit grüner Fluorescenz löslich in Alkohol; Säuren oder Alkalien rufen in der Lösung keine Farbenänderung hervor. Nach GRIFFITHS wird das Amanitin noch von einem ätherlöslichen grünen Farbstoffe $C_{29}H_{20}O_{10}$ begleitet.

Das Pigment des Hymeniums von Boletus luridus: Luridussäure, wurde durch BOEHM (8) isoliert, ebenso die Pantherinussäure, welche die Färbung des Hutes von Amanita pantherina bedingt. Man erhält die Luridussäure aus dem Alkoholextrakt des Pilzes mittels Bleifällung. Sie bildet rote in Wasser lösliche Krystalle, ihre Lösung färbt die Haut gelb und gibt mit Jod eine blaue Reaktion. Bei ihrer Zersetzung entsteht Bernsteinsäure. Beide Säuren sind einander sonst ähnlich und dürften Phenolcharakter besitzen. Da die schwach alkalische Lösung der Luridussäure sich an der Luft blau färbt, so ist die Möglichkeit eines Zusammenhanges mit der Selbstbläuung des Pilzes an der Luft nicht ausgeschlossen. Zu untersuchen sind daher auch die Beziehungen der Luridussäure zu dem von BERTRAND (9) beschriebenen Boletol aus Boletus cyanescens Bull., luridus Sch. und Satanas Lenz, welches von seinem Entdecker ebenfalls durch Bleifällung des Alkoholextraktes hergestellt wurde und rote Krystalle bildet.

Kurz angeführt seien noch ein karminroter Farbstoff, der mit Alkali violett wird, aus einer Lactaria-Art (10); ein violetter Farbstoff aus Lactaria deliciosa (11), sodann ein der Polyporsäure ähnlicher Farbstoff aus Lactaria turpis, der mit Ammoniak Violettfärbung gibt (12). Die Thelephorsäure, nach ZOPF (13) der Farbstoff der Thelephoreen, bildet im Extrakt weinrote Lösungen und wird in blauen Kryställchen erhalten; sie ist alkohollöslich. ZELLNER (14) fand sie auch in Hydnum ferrugineum auf. Das Russularot, das oben erwähnt wurde, ist in den Hyphenmembranen abgelagert, löst sich in Wasser und in verdünntem Alkohol mit roter Farbe

---

1) E. BACHMANN, Ztsch. wiss. Mikr., *3*, 216 (1886). — 2) E. SENFT, Verh. Naturf.Ges. (1913), II, *1*, p. 473. — 3) A. WEISS, Sitz.ber. Wien. Ak., *91*, I, 446 (1885). Sensibilisierungsspektren: EDER, Sitz.ber. Wien. Ak., *124*, IIa, 1061 (1915). Spektroskopie von Russ. emetica und rubra: CL. GAUTIER, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 72 (1919). — 4) PHIPSON, Chem. News, 56, 199 (1882). — 5) J. REINKE, Ann. jard. bot. Buitenzorg, *6*, 74 (1886). — 6) POTRON, Bull. soc. mycol., *26*, 327 (1910). 7) SCHRÖTER, A. WEISS, l. c. GRIFFITHS, Compt. rend., *122*, 1342 (1896); *130*, 42 (1900). — 8) R. BOEHM, Arch. exp. Pathol., *19*, 60 (1885). — 9) G. BERTRAND, Compt. rend., *133*, 1233 (1901); *134*, 124 (1902). — 10) TH. TAYLOR, Just (1889), I, 53. — 11) BACHMANN, zit. in Zopf, Die Pilze, l. c. p. 430. — 12) V. HARLAY, Bull. Soc. Mycol. (1896), p. 156. — 13) W. ZOPF, Bot. Ztg. (1889), p. 69. — 14) J. ZELLNER, Sitz.ber. Wien. Ak., *126*, IIb, 183 (1917).

und blauer Fluorescenz; Alkalien färben die Lösung gelb. Hiervon ist nach BACHMANN der rote Farbstoff der Gomphidius-Arten verschieden. Bulgariin und Bulgarcoerulein sind nach ZOPF (1) der rote und blaue Bulgariafarbstoff. Bulgarerythrin ist ein wasserlöslicher roter Farbstoff. Für eine Reihe von Pilzfarbstoffen wurde die Ableitung vom Anthracen und Anthrachinon vermutet. So von BACHMANN (2) für den an den zinnoberroten Ringen des Hutstieles von Cortinarius armillatus Fr. auskrystallisierenden Farbstoff; derselbe ist in Alkohol und Äther unlöslich und löst sich in Alkalien mit rotvioletter Farbe. Den ähnlich bei Paxillus atrotomentosus (Btsch.) vorkommenden Farbstoff erklärte THÖRNER (3) für ein Dioxychinon der Zusammensetzung $C_{11}H_8O_4$; seine dunkelbraunen Krystalle lösen sich in Alkohol mit weinroter Farbe; etwas NH_3 bewirkt einen violetten Farbenumschlag. Auch das braune Pigment des zu den Sclerodermataceen gehörenden Pisolithus arenarius Alb. u. Schw. (Polysaccum pisocarpium) wurde von FRITSCH (4) für ein Anthrachinonderivat erklärt. ZELLNER (5) meint den Farbstoff von Polysaccum crassipes für das saure Kalium-Ammoniumsalz eines vielleicht glucosidischen Farbstoffes ansprechen zu dürfen. Auch die aus der verwandten Gruppe der Hymenogastraceen stammende Gasteromyceten-Form Rhizopogon rubescens Tul. enthält einen analogen Farbstoff, die Rhizopogonsäure, welche nach OUDEMANS (6) der Formel $C_{14}H_{18}O_2$ entspricht, in Alkohol löslich ist und sich mit Alkalien violett färbt. Xanthotrametin ist nach ZOPF (7) der rote krystallisierbare Stoff aus Daedalea cinnabarina Secr., früher auch zu Trametes gerechnet; Alkalien färben dessen Lösungen gelb. Über „Pezizarot" oder Xylerythrinsäure vgl. BACHMANN, l. c. Der ätherlösliche braune Farbstoff der Sporen von Elaphomyces hirtus ist nach ISSOGLIO (8) N-haltig und gibt beim Erhitzen Stoffe von alkaloidartigem Charakter.

Die Pigmente von Merulius lacrimans, die gelbe bis braune Töne besitzen, hat WEHMER (9) behandelt. Chemisch sind dieselben nicht näher bekannt. Vielleicht steht mit ihnen die von STAHLSCHMIDT (10) als Polyporsäure bezeichnete ockergelbe bis braune Substanz der Eichen bewohnenden Polyporusarten in Beziehung. Alte Fruchtkörper sollen bis 40% der Trockensubstanz an Polyporsäure enthalten. Nach BAMBERGER und LANDSIEDL (11) stimmt die im Hymenium von Polypor. rutilans (Pers.) vorkommende Substanz mit Polyporsäure überein. Die aus kochendem Alkohol erhaltenen Krystalle entsprachen der Formel $C_9H_7O_2$. Die Salze der Säure sind gut charakterisiert; die Alkalisalze bilden violettrote Lösungen. Mit Zinkstaub reduziert gibt Polyporussäure Benzol, bei Behandlung mit KOH Benzaldehydgeruch. Polyporus hispidus (Bull.) führt nach ZOPF (12) einen harzartigen, gummiguttigelben Farbstoff, der sich in Alkali mit rotgelber Farbe löst und eine olivgrüne Eisenreaktion liefert. In der Kalischmelze gab er Phloroglucin. Es handelt sich hier um einen Membranfarbstoff. Inolomsäure nannte ZOPF (13) den rotgelben krystallisierenden Farbstoff von

---

1) W. ZOPF, Beitr. z. Physiol. u. Morphol. nied. Org., H. 2, 17 (1892). — 2) E. BACHMANN, Ber. bot. Ges., *4*, 69 (1886). Spektroskop. Untersuchung von Pilzfarbstoffen, Progr. d. Gymnasiums Plauen 1886. — 3) W. THÖRNER, Ber. chem. Ges., *11*, 533 (1878); *12*, 1630 (1879). — 4) R. FRITSCH, Arch. Pharm. (1889), p. 193. — 5) J. ZELLNER, Sitz.ber. Wien. Ak., *127*, IIb, 411 (1918). — 6) A. C. OUDEMANS jun., Rec. trav. chim. Pays Bas, *2*, 155 (1883); Ber. chem. Ges., *16*, 2768 (1883). — 7) W. ZOPF, Bot. Ztg. (1889), p. 85. — 8) G. ISSOGLIO, Gazz. chim. ital, *47*, 31 (1917). — 9) C. WEHMER, Ber. bot. Ges., *30*, 321 (1912). — 10) C. STAHLSCHMIDT, Lieb. Ann., *187*, 177 (1877); *195*, 365 (1879). — 11) M. BAMBERGER u. A. LANDSIEDL, Monatsh. Chem., *30*, 673 (1909). — 12) W. ZOPF, Bot. Ztg. (1889), p. 54. — 13) W. ZOPF, Die Pilze, l. c. p. 420.

Cortinarius Bulliardii (Pers.). Seine methylalkoholische Lösung fluoresciert gelb und gibt olivbraune Eisenreaktion. Die von BACHMANN l. c. untersuchten gelben Pigmente aus den Zellmembranen im Hute von Hygrophorusarten, von Boletus scaber Bull. und im Fruchtkörper von Peziza (Plicaria) echinospora Karst. kennt man nicht genauer.

Schon von DÖBEREINER (1) und späterhin vielfach untersucht ist der bekannte grüne Farbstoff, welchen Arten der Helotiaceengattung Chlorosplenium auf totem Holze erzeugen. ROMMIERS (2) Xylindein erhielt LIEBERMANN (3) krystallisiert; es löst sich mit blaugrüner Farbe in Wasser und Alkalien und wird in der alkalischen Lösung durch Zucker reduziert. Das Spektrum des Farbstoffes erkannte PRILLIEUX (4) als ganz verschieden vom Chlorophyllspektrum. FORDOS (5) isolierte aus grünfaulem Holze die in Chloroform lösliche, in Wasser unlösliche Xylochlorinsäure. GÜMBELS „Isoxylinsäure“ und BLEYS Xylochlorsäure sind Synonyme für das Rohpräparat (6). Es gibt auch eine sogenannte Blaufäule des Holzes. Diese Erscheinung wird durch Arten der zu den Sphaeriales gehörenden Gattung Ceratostomella [pilifera (Fr.) Wint. und andere], verursacht (7). Ein blauer Farbstoff wird aber von diesem Pilz nicht produziert und es scheint nach der eingehenden Prüfung der Erscheinung durch MÜNCH (8) die Blaufärbung ein optischer Effekt, wie im auffallenden Lichte bei Kolloiden, zu sein. Die Helvellineengattung Leotia enthält nach ZOPF (9) einen spangrünen krystallisierenden Farbstoff.

Anhang: **Andere, zum Teil wenig bekannte Stoffwechselprodukte bei Pilzen.**

Hier seien einige Giftstoffe, Säuren, Harze, Riechstoffe aus Pilzen behandelt, die anderwärts nicht eingereiht werden konnten.

Die Helvellasäure von BOEHM und KÜLZ (10), aus Gyromitra esculenta (Pers.) Fr. isoliert, soll die Giftigkeit frischer Stockmorcheln bedingen. Sie ist eine zweibasische Säure der Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_7$ und wird schon durch kochendes Wasser leicht zersetzt.

Die Agaricinsäure, von FLEURY (11) aus Polyporus officinalis (Vill.), dem Lärchenschwamm, dargestellt, soll 14—16% der Trockensubstanz der Fruchtkörper ausmachen. Die reine Substanz bildet nach KÖRNER (12) perlmutterglänzende Blättchen von F 141,5—142°. THOMS (13) bewies, daß alkoholische KOH auf Agaricinsäure leicht einwirkt unter Bildung von Stearinsäure. Deswegen muß die ältere Formel von JAHNS mit C_{16} aufgegeben werden. THOMS stellte nach Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{22}H_{40}O_7$ auf und fand, daß Agaricinsäure als dreibasische Oxysäure zu gelten hat. Mit konzentrierter Schwefelsäure liefert Agaricinsäure Methyl-Heptadecylketon. Aus diesen Tatsachen schließt THOMS, daß in der Agaricinsäure die Gruppierung:

---

1) DÖBEREINER, Schweigg. Journ., *9*, 160 (1813). — 2) ROMMIER, Compt. rend., *66*, 108. — 3) C. LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., *7*, 1102 (1874). — 4) PRILLIEUX, Bull. Soc. Bot., *24*, 167 (1877). — 5) FORDOS (1863). — 6) GÜMBEL, Flora 1858. BLEY, Arch. Pharm., 1858. Vgl. auch ZUKAL, Österr. Bot. Ztsch., *37*, 41 (1887). — 7) Lit. RIDEAL, Chem. News, *53*, 277 (1886). H. v. SCHRENK, U. S. Dept. Agr., Bull. Nr. 36 (1903). G. GR. HEDGCOCK, Missouri Bot. Gard., 17th Ann. Rep. St. Louis 1906. — 8) E. MÜNCH, Naturwiss. Ztsch. Land- u. Forstwirtsch., *5*, 531 (1907). — 9) ZOPF, Die Pilze, l. c. p. 429. — 10) R. BOEHM u. KÜLZ, Arch. exp. Pathol., *19*, 403 (1885). — 11) E. JAHNS, Arch. Pharm., *221*, 260 (1883). P. SIEDLER u. WINZHEIMER, Ber. pharm. Ges., *12*, 64 (1902). — 12) KÖRNER, Pharm. Ztg. (1896), p. 637. — 13) H. THOMS u. J. VOGELSANG, Lieb. Ann., *357*, 145 (1907); Verhandl. Naturf.Ges., 1907, II, *1*, 155. Die flüssigen Krystalle der Agaricinsäure: GAUBERT, Compt. rend., *168*, 277 (1919).

$$C_{16}H_{33}\cdot\overset{COOH}{\dot{C}H}\cdot\underset{OH}{\overset{COOH}{\dot{C}}}\cdot\overset{COOH}{\dot{C}H_2}$$ vorliegt, die Analogien zur Citronensäure darbietet. Agaricinsäure löst sich in kochendem Wasser; beim Erkalten scheiden sich gallertige Massen aus, während die darüberstehende Flüssigkeit blau fluoresciert. Die Grünfärbung des Gewebes des echten Lärchenschwammes durch Kupferacetat wird nach TUNMANN (**1**) nicht durch die Agaricinsäure selbst hervorgerufen. Zum Nachweise der Agaricinsäure eignet sich nach diesem Forscher die bei Zusatz von Chloralhydrat oder von Sodalösung 1:10 auftretende Krystallisation, oder die Herstellung eines Sublimationspräparates, wobei es sich um das Anhydrid: Methyl-Hexadecylmaleinsäureanhydrid handelt.

ADRIAN und TRILLAT (**2**) gaben aus dem Lärchenschwamm noch eine zweite krystallisierbare Substanz von der Zusammensetzung $C_{39}H_{60}O_6$ an, die Pseudoagaricinsäure, welche keinen sauren Charakter besitzt.

JAHNS hat aus Polyporus officinalis noch ein krystallinisches γ-Harz $C_{14}H_{20}O_2$, unlöslich in KOH, ein δ-Harz $C_{12}H_{22}O_4$ von Säurecharakter, endlich ein rotes Harz angegeben. Letzteres soll 30% der Pilzsubstanz ausmachen und ließ sich in ein helleres Harz $C_{17}H_{28}O_3$ und ein dunkleres Harz $C_{15}H_{24}O_4$ scheiden. Die Harze des Lärchenschwammes wurden übrigens schon durch BOUILLON-LAGRANGE (**3**) und anderen älteren Chemikern untersucht. Nach TUNMANN (**4**) beteiligt sich bei der Bildung des Harzes die Hyphenmembran, doch tritt Harz in kleinen Tropfen auch im Inneren der Hyphen auf. Schließlich erfüllt das Harz die Hyphenzwischenräume. Die Harzstoffe von Hydnum ferrugineum stellen nach ZELLNER (**5**) Benzoesäure-Ester von Hydnoresinotannolen dar, von der Zusammensetzung $C_{30}H_{20}O_7$ und $C_{33}H_{26}O_8$. Sie sind optisch inaktiv und geben keine Cholesterinreaktionen.

Die sonst bei Pilzen als „Harzsäuren" angegebenen Stoffe finden sich in den Zusammenstellungen von ZOPF erwähnt. Welche phenolartigen Stoffe sich bei der Hervorrufung der Vanillin-HCl-Reaktion an den Basidien von Lactaria und Russula beteiligen, ist nicht erforscht (**6**). Der moschusartig riechende Stoff von Nectria moschata Glück, zu welchem Pilz nach GLÜCK (**7**) das Selenosporium aquaeductum und Fusarium oder Fusisporum moschatum der früheren Autoren zu zählen ist, soll nach KITASATO (**8**) in Alkohol löslich sein. Genaueres ist über die Substanz nicht bekannt. Flüchtiges Öl bildet nach WEHMER (**9**) die in den Sporen von Merulius auftretenden Tröpfchen.

Besonders in Hinblick auf die bei Flechten so zahlreich auftretenden Phenolsäuren sind einige aromatische Säuren von Interesse, die in neuerer Zeit bei Schimmelpilzen aufgefunden worden sind. So ist durch YABUTA (**10**) von Aspergillus oryzae die Kojisäure angegeben worden; Krystalle von

---

1) O. TUNMANN, Apoth.-Ztg., *29*, 120 (1914). — **2**) ADRIAN u. TRILLAT, Compt. rend., *133*, 151 (1901); Just, 1901, II, 2. — **3**) BOUILLON-LAGRANGE, Ann. de Chim., *51*, 75 (1804). Ältere Lit. bei A. TSCHIRCH, Die Harze, 2. Aufl. (1906), Bd. I, p. 754. — **4**) O. TUNMANN, Schweiz. Woch.schr. Chem. Pharm., *47*, 157 (1909). — **5**) J. ZELLNER, Sitz.ber. Wien. Ak., *124*, IIb, 225 (1915). — **6**) Vgl. L. ARNOULD u. A. GORIS, Compt. rend., *145*, 1199 (1907). — **7**) H. GLÜCK, Englers bot. Jahrb., *31*, 495 (1902). — **8**) KITASATO, Zentr. Bakt., *5* (1889); Chem. Zentr. (1889), I, 524. — **9**) C. WEHMER, Ber. bot. Ges., *30*, 321 (1912). Anisgeruch bei Psalliota-Arten: R. KOBERT, Chem.-Ztg., *41*, 61 (1917). Über Riechstoffe bei Pilzen auch E. HERRMANN, Chem. Zentr. (1920), II, p. 411 und SCHIMMEL, Ebenda, p. 451. — **10**) T. YABUTA, Journ. Coll. Agric. Imp. Univ. Tokyo, *5*, 51 (1912); Orig. Com. 8th Int. Congr. Appl. Chem. (Append.), *25*, 455 (1913).

F 152°, die weinrote Eisenreaktion geben und deren Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_8(OH)_4(COOH)_2$ entspricht. Diese Substanz findet sich auch bei anderen Aspergillus-Arten, nicht aber bei Penicillium und Mucor. ALSBERG und BLACK (1) isolierten aus den auf verdorbenem Mais wachsenden Penicillium puberulum und stoloniferum die einbasische Penicilliumsäure $C_8H_{10}O_4$ und die als „schwach zweibasisch" bezeichnete Mycophenolsäure $C_{17}H_{20}O_6$, ungiftige Stoffe, deren Verhalten an die Flechtensäuren erinnert. Der von KOTAKE und NAITO (2) als Gemmatein bezeichnete Farbstoff von Lycoperdon gemmatum Btsch. liefert in der Kalischmelze p-Oxyphenylessigsäure, mit H_2O_2 oxydiert aber Homogentisinsäureanhydrid. Erwähnt sei noch, daß ZELLNER wiederholt auf das Vorkommen von phlobaphenartigen Körpern in höheren Pilzen die Aufmerksamkeit lenken konnte (3).

§ 3.

Flechtenfarbstoffe und Flechtensäuren.

Im Flechtenthallus kommt eine große Zahl merkwürdiger aromatischer Stoffe vor (4), von denen die meisten Säure- bzw. Lactoncharakter oder Farbstoffeigenschaften besitzen. Viele dieser Substanzen sind aus dem Pflanzenreiche sonst nicht bekannt. Wie aus den zahlreichen Untersuchungen von ZOPF und O. HESSE hervorgeht, ist ferner die Bildung bestimmter Flechtenstoffe sehr häufig auf eine bestimmte Gattung oder Untergattung, ja selbst auf bestimmte Arten oder Varietäten beschränkt, so daß die Lichenologen seit jeher auf die chemischen Reaktionen mit KOH oder Chlorkalk zur Bestimmung der Flechten großes Gewicht legen. Die Flechtenstoffe krystallisieren zum großen Teile leicht, und auch die Konstitution ist in zahlreichen Fällen bestimmbar gewesen. Die biochemische Bedeutung der Flechtensäuren und Flechtenpigmente ist jedoch noch durchaus unklar. Die in der 1. Auflage des Buches ausgesprochene Meinung, daß die reichliche Kohlenstoffversorgung durch die CO_2-Assimilation der Flechtenalgen irgendwie zur Produktion dieser meist sehr C-reichen Verbindungen führt, indem die Flechtenpilze für sich allein ähnliche Substanzen nicht erzeugen, ist seither teilweise durch die Untersuchungen von TOBLER (5) bestätigt worden. In Reinkulturen der Flechtenpilze wurden die charakteristischen Flechtenstoffe nie gebildet. Wenn jedoch die Flechtenalgen hinzugebracht worden waren, so trat wenigstens bis zu einem gewissen Grade die Bildung ähnlicher Substanzen ein. Aus welchen Stoffen sie im Flechtenorganismus hervorgehen, ließ sich bisher nicht angeben. Die Flechtensäuren werden oft als Körnchen an der Außenfläche der Hyphenmembranen abgelagert, besonders an den fortwachsenden Rändern des Thallus (6), oder sie imbibieren die Hyphenmembranen selbst, oder mögen in weiteren Fällen zu den Stoffen des Zellinhaltes gehören. Ihre Menge kann einen beträchtlichen Anteil der Flechtentrockensubstanz darstellen. Man

---

1) C. L. ALSBERG u. O. F. BLACK, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., *9*, 6 (1911); Orig. Com. 8th Int. Congr. Appl. Chem., *19*, 15 (1912); U. S. Dept. of Agricult. Bur. of Plant Ind., Bull. Nr. 270, Washington 1913. — 2) Y. KOTAKE u. K. NAITO, Ztsch. physiol. Chem., *90*, 254 (1914). — 3) J. ZELLNER, Sitz.ber. Wien. Ak., IIb, *124*, 225 (1915); *126*, 183 (1917). — 4) Übersicht: W. ZOPF, Die Flechtenstoffe, Jena 1907. O. HESSE, in Abderhaldens Biochem. Handlexik., *7*, 32 (1912). — 5) F. TOBLER, Ber. bot. Ges., *27*, 421 (1909). — 6) F. SCHWARZ, Cohns Beitr. z. Biol. d. Pfl., *3*, 249 (1880). Die Lokalisation der kristallin. Flechtensäuren und deren Untersuchung im Polarisationsmikroskop behandelt SANTHA, Mikrokosmos, *11*, 122 (1917—18).

hat versucht diese Stoffe als Schutzmittel gegen Tierfraß zu deuten, worüber die Ausführungen von ZOPF und von STAHL (1) zu vergleichen sind.

Die Zahl der bisher beschriebenen Flechtenstoffe beträgt an 200, die hier natürlich nicht alle genauer charakterisiert werden können. Überdies sind eine Reihe der von ZOPF und HESSE angegebenen Stoffe hinsichtlich ihrer Verschiedenheit noch näher zu untersuchen. Bemerkt sei, daß nicht selten die Produktion solcher Stoffe auf bestimmte Varietäten, selbst Standortsformen beschränkt ist, was bei der systematischen Einschätzung des Wertes der chemischen Untersuchung von Flechten nicht außer acht zu lassen ist.

Mit Recht hat man in neuerer Zeit zum Aufsuchen der gut krystallisierbaren Flechtenstoffe die Mikrochemie mehr herangezogen. Besonders SENFT (2) hat gezeigt, daß Behandlung der Thallusstückchen mit heißem Öl oder mit Schwefelsäure nach einiger Zeit ausgezeichnete Krystallisationen liefert, wodurch man sogar beim Aufsuchen neuer Flechtenstoffe unterstützt wird.

Ein System der Flechtenstoffe läßt sich derzeit noch kaum mit Anspruch auf bleibende physiologische und chemische Gültigkeit geben. Ich stelle zunächst alle Flechtenstoffe von Farbstoffcharakter zusammen, die sich in einige Verwandtschaftskreise gruppieren.

Gruppe der Vulpinsäure.

Die Vulpinsäure, der gelbe Farbstoff der Letharia vulpina (L.) Wain., sonst bei einigen Cetrarien und Calyciaceen gefunden, schon 1831 entdeckt durch BEBERT (3). Die Ausbeute aus L. vulpina beträgt 1,5—4%. Sie schmilzt um 148°, ist in Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O_5$ (4). Kochen mit starker KOH spaltet sie in CO_2, Methylalkohol und die Säure $C_{16}H_{16}O_3$, welche SPIEGEL (5) als Dibenzylglykolsäure (Oxatolylsäure) bestimmte. Weitere Spaltung mit Lauge macht aus der Oxatolylsäure Oxalsäure und Toluol. Dementsprechend ist die Konstitution der Vulpinsäure nach SPIEGEL und VOLHARD (6) die einer

```
                        C6H5        COOCH3
                         ·          /
Lactoncarbonsäure:      C:C  ·  C:C
                         ·  \  /    \
                       COOH  O      C6H5
```

Die Stammsäure, als deren Methylester die Vulpinsäure aufzufassen ist, wird als Pulvinsäure bezeichnet. Beide Stoffe wurden synthetisch durch VOLHARD dargestellt. Vulpinsäure ist nach KOBERT (7) ein Protoplasmagift.

In Caliciaceen und in den dazu gehörenden Lepraria-Formen verbreitet ist das Calycin, eine der Pulvinsäure isomere Substanz, von der

1) E. STAHL, Festschrift f. E. HAECKEL (1904). ZOPF, Biol. Zentr., *14*, 593 (1896). — 2) E. SENFT, Pharm. Praxis, *6*, H. 12 (1908); Verh. Naturf.Ges., 1907, II, *1*, 161. Vgl. auch O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie, Berlin 1913, p. 259. H. MOLISCH, Mikrochemie d. Pfl., Jena 1913, p. 182. — 3) BEBERT, Journ. de Pharm., *17*, 696 (1831), als „Vulpulin". Die Angabe von STEIN, Ztsch. f. Chem., *7*, 97; *8*, 47, über Vorkommen bei Xanthoria ist nicht bestätigt. — 4) MÖLLER u. STRECKER, Lieb. Ann., *113*, 56 (1860). — 5) A. SPIEGEL, Ber. chem. Ges., *13*, 1629, 2219 (1880); *14*, 873 u. 1686 (1881); *15*, 1546 (1882); Lieb. Ann., *219*, 1 (1883). — 6) VOLHARD, Ebenda, *282*, 1 (1894). — 7) KOBERT, Sitz.ber. Dorpat. Naturf.Ges. (1892), p. 157.

nach ZOPF (1) Lepraria candelaris bis zu 22% enthalten kann. Calycin bildet ziegelfarbene Krystalle von F 242—243°, sublimierbar, am besten in heißem Benzol und Eisessig löslich. Die Formel $C_{18}H_{12}O_5$ des Calycins wird von HESSE zu $C_{18}H_{11}(OH)O_4$ aufgelöst; es handelt sich um ein noch nicht aufgeklärtes Lacton. Das Stictaurin, ein von Sticta aurata Ach. und anderen tropischen gelbgefärbten Sticta-Arten, sodann von Arten der Gattungen Candelaria und Candelariella, ferner von Caloplaca-Arten angegeben, ist nach HESSE eine Mischung von Calycin und Pulvinsäureanhydrid $C_{18}H_{10}O_4$:

```
        O——CO
        |    |
C6H5 · C:C · C:C · C6H5
     |    |
     CO—O
```

in wechselndem Mengenverhältnis. Hierher gehört wohl auch die früher von ZOPF (2) als Äthylpulvinsäure beschriebene Callopisminsäure. Die Natur des Epanorins aus Lecanora epanora Ach. (nach ZOPF (3) Propylpulvinsäure) ist noch fraglich. Ebenso ist die Coniocybsäure von ZOPF (4) aus Coniocybe furfuracea (L.) noch nicht geklärt.

Die Rhizocarpsäure ist das charakteristische Pigment verschiedener Formen der Gattung Rhizocarpon und anderer Lecideaceen, wie Lecidea (Biatora) lucida Ach., Bacidia, auch bei Calicien, bei Cyphelium tigillare (Pers.) Th. Fr., sehr zweifelhaft für Caloplaca-Arten. Der gelbe Farbstoff schmilzt zwischen 177 und 179°, wird aus Rhizocarpon geographicum nach ZOPF in etwa 1% Ausbeute erhalten. Mit Barytlauge bei 120° behandelt, liefert die Säure, deren Formel mit $C_{28}H_{22}O_7$ anzunehmen ist, CO_2, Äthylalkohol und Phenylessigsäure. HESSE löst die Formel in folgender Weise auf:

$$C_{16}H_{10}O<\begin{matrix}COO \cdot C_8H_6(OH)O \\ COO \cdot C_2H_5\end{matrix}$$

; die Konstitution bleibt noch sicherzustellen. Die Rhizocarpinsäure ist nicht präformiert, sondern entsteht durch Veresterung bei der Verarbeitung der Rhizocarpsäure (HESSE). Die Chrysocetrarsäure oder Pinastrinsäure (5) ist typisch für die gelben Cetraria-Arten: juniperina (L.) und pinastri (Scop.). Ihre Zusammensetzung ist $C_{19}H_{14}O_6$; da sie bei Barytbehandlung Oxypulvinsäure $C_{18}H_{12}O_6$ liefert, so ist sie als Oxypulvinsäuremethylester anzusehen:

```
C6H5       O       COOCH3
    \    /   \    /
     C:C      C:C
    /    \   /    \
COOH       O       C6H5
```

Alkalien lösen leicht mit gelber Farbe, der F liegt bei 200°. Die früher angegebene Cetrapinsäure (6) wird von HESSE nicht mehr angeführt.

Gruppe der Usninsäure.

Die hellgelb gefärbte Usninsäure ist 1844 gleichzeitig durch ROCHLEDER und durch KNOP entdeckt worden (7). Sie ist einer der verbreitetsten

---

1) ZOPF, Lieb. Ann., *346*, 82 (1906). Über Calycin: HESSE, Ber. chem. Ges., *13*, 1816 (1880); Journ. prakt. Chem. (1900), p. 321. ZOPF, Beitr. z. Morph. u. Physiol. nied. Org., *1*, 41 (1892). BACHMANN, Flora (1887), p. 291. Nachweis von Calycin bei Chrysothrix noli tangere: E. SENFT, Ber. dtsch. bot. Ges., *34*, 592 (1916). — 2) ZOPF, Lieb. Ann., *284*, 107 (1894), *297*, 271 (1897). — 3) ZOPF, Ebenda. — 4) ZOPF, Beiträge, *5*, 45 (1895); Lieb. Ann., *284*, 107 (1894). — 5) O. HESSE, Journ. prakt. Chem., *57*, 232 (1898); Lieb. Ann., *284*, 157 (1894). ZOPF, Beiträge, *1*, 41 (1892); Lieb. Ann., *284*, 107 (1895); *346*, 82 (1906). — 6) HESSE, Ber. chem. Ges., *30*, 357 (1897). — 7) ROCHLEDER u. HELDT, Lieb. Ann., *48*, 9 (1844). W. KNOP,

Flechtenstoffe. Usninsäure, $C_{18}H_{16}O_7$, ist eine racemische Substanz, deren optischaktive Modifikationen, die Dextro- und Lävousninsäure beide in Flechten vorkommen. Die inaktive Form kennt man hingegen nur durch die künstliche Darstellung. Dextro-Usninsäure ist die häufigere Form. Sie ist typisch für zahlreiche Formen der Gattung Usnea, für viele Ramalinen, kommt vor in Parmelia caperata und anderen Parmelien, bei Lecanora-Arten: im Subgenus Placodium (Rhizoplaca) und L. sulfurea (Hoffm.), seltener bei Cladonien (Cl. tenuis) und spärlich in arktischen Nephroma-Arten. Links-Usninsäure hingegen ist häufiger bei Cladonien anzutreffen, in verschiedenen Cetrarien, Alectoria ochroleuca (Ehrh.) und sarmentosa Ach. und einigen anderen Flechten. Aus Usnea barbata gewann SALKOWSKI (1) 2—3% Usninsäure. Die Existenz der optisch-differenten Modifikationen der Usninsäure wurde zuerst durch WIDMANN (2) beobachtet. Usninsäure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und warmem Äther, gibt in Alkohol gelöst braunrote Eisenreaktion, verhält sich als einbasische Säure, deren Alkalisalze wasserlöslich sind. Beim Erhitzen auf 150° bildet sich die zweibasische Decarbousninsäure $C_{17}H_{18}O_6$, unter Wasseraufnahme und CO_2-Abspaltung. Sie ist identisch mit dem Decarbousnein früherer Forscher (3). Bei der Oxydation mit alkalischem $KMnO_4$ gibt Usninsäure zunächst Usnonsäure $C_{18}H_{16}O_8$ und zerfällt weiter in CO_2, Essigsäure und Oxalsäure. Da WIDMANN ferner bei Einwirkung von 50% KOH aus Usninsäure Aceton erhielt, so scheint es sich in diesem Stoff um ein Derivat der Acetessigsäure zu handeln von der Form:

```
           ⁄CO · O     COOH                     O——CO  COOH
CH3·CO·C<       ·        ·                      ·   ·    ·
           \C  ·  C:C·CH·C8H11    CH3·CO·CH:C·C:C·CH·C8H11
            |      ·                              |
            O———CO                                OH
          Usninsäure                      Decarbousninsäure
```

Wahrscheinlich ist auch das Radikal C_8H_{11} aliphatischer Natur, vielleicht $\cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH_3$.

Die von ZOPF (4) aus Lecanora (Placodium) chrysoleuca (Sm.) und opaca (Ach.) isolierte Placodiolsäure $C_{17}H_{18}O_7$, grünlichgelbe Plättchen von F 156—157°, könnte in die Verwandtschaft der Usninsäure gehören.

Gruppe der Thiophansäure.

Die von HESSE und ZOPF (5) aus Formen der Lecanora sordida (Pers.) dargestellte Thiophansäure von der merkwürdigen der Mellithsäure isomeren Zusammensetzung $C_{12}H_6O_{12}$, ist zweibasisch, gibt eine dunkle Eisenreaktion. Mit HJ gekocht geht sie in Thiophaninsäure über, $C_{12}H_6O_9$, die gleichfalls als natürlicher Flechtenstoff bei Pertusaria Wulfenii (DC.) und

---

Ebenda, *49*, 103 (1844). Zirkularpolarisation der Usninsäure: H. SALKOWSKI, Ebenda, *377*, 123 (1910). Toxische Wirkung: T. ISHIZAKA, Arch. int. Pharmacol., *14* (1905).

1) SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., *8*, 1459 (1875). Auch STENHOUSE, Lieb. Ann., *68*, 97 104. HESSE, Ebenda, *118*, 343; *202*, 285. PATERNÒ, Ber. chem. Ges., *9*, 345 (1876); *11*, 1839 (1878); *15*, 2240 (1882). — 2) O. WIDMANN, Lieb. Ann., *310*, 230, 365 (1899); *324*, 139 (1902). Vgl. SALKOWSKI, Ebenda, *314*, 97 (1901). SMITS, Ebenda, *325*, 339 (1903). E. PATERNÒ, Gazz. chim. ital., *30*, II, 97 (1900). — 3) PATERNÒ, Ebenda, *12*, 234. HESSE, Lieb. Ann., *284*, 165 (1895). ZOPF, Ebenda, *288*, 52 (1895). — 4) ZOPF, Lieb. Ann., *297*, 271 (1897); *340*, 276 (1905); *346*, 82 (1906). — 5) HESSE, Ber. chem. Ges., *30*, 357; Journ. prakt. Chem., *58*, 465 (1898). ZOPF, Lieb. Ann., *327*, 343 (1903).

P. lutescens Hoffm. beobachtet ist. Die Konstitution dieser Stoffe ist unbekannt (**1**). Hellgelbe Farbe und die Eisenreaktion zeigt ferner das von HESSE (**2**) aus Lepraria latebrarum isolierte Pulverin, während das von ZOPF (**3**) beschriebene Subauriferin aus Parmelia subaurifera Nyl. nur eine schwachrote Eisenreaktion gibt. Die Stellung dieser Körper ist ungewiß.

Gruppe des Physcions.

Die hierher gehörenden Stoffe sind Anthrachinonderivate und an der violetten Farbenreaktion mit Alkalien zu erkennen. Der Typus der Gruppe, das Physcion, ist der gelbe Farbstoff der beiden Theloschistaceengattungen Xanthoria und Theloschistes und vieler Arten der verwandten Gattungen Caloplaca und Blastenia der Familie Caloplacaceae. Sonst findet sich dieser Stoff nicht angegeben. Physcion ist identisch mit THOMPSONS und ZOPFS Parietin. Ebenso ist das Chrysophyscin von KOBERT und LILIENTHAL ein Synonym (**4**). Physcion ist nach HESSE (**5**) ein Emodinmonomethyläther.

Die empirische Formel ist $C_{16}H_{12}O_5$. Die Reaktionen dieses Stoffes, der die physiologischen Wirkungen von Emodin und vieler Derivate desselben nicht besitzt, hat SENFT (**6**) ausführlich zusammengestellt. Hier läßt sich zum Nachweise auch die Mikrosublimationsmethode vorteilhaft verwenden (**7**). Reduktion mit Zinkstaub liefert β-Methylanthracen. Die Lösung von Physcion in konzentrierter Schwefelsäure ist tiefrot.

Die Solorinsäure $C_{24}H_{22}O_8$ ist der färbende Bestandteil des Markes von Solorina crocea L., das der rindenlosen Unterseite die bekannte auffällige Farbe verleiht (**8**). Die Hyphen des Markes sind von roten Körnchen bedeckt. Die Formel der Solorinsäure enthält eine Methoxylgruppe. Sie gibt [SENFT (**9**)] dem Physcion ähnliche Reaktionen. Gelbe Blättchen aus Eisessig, F. 202°. Dieselbe Flechte enthält noch Hydrosolorinol $C_{24}H_{32}O_7$ oder $C_8H_9O(OH)_2HC_6\left\langle\begin{matrix}CHOH\\CH_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4(OH)_2(OCH_3)CH_3$, blauviolette Krystalle aus Äther, hauptsächlich in den Apothecien. Für Solorinsäure gibt HESSE das Konstitutionsschema

OH OH OH

$C_8H_9O\cdot$ [Ring-Schema] $\cdot OCH_3$, $\cdot OCH_3$.

OH OH OH

Durch Zinkstaubdestillation wird daraus Solorinol $C_{24}H_{24}O_7$ erhalten. Bei der nächstverwandten Gattung Nephroma findet sich ein gelbes Anthrachinonderivat nur in N. lusitanicum Schaer, das Nephromin $C_{16}H_{12}O_6$;

---

1) Thiophaninsäure: ZOPF. Lieb. Ann., *336*, 46 (1904). — **2**) HESSE, Journ. prakt. Chem., *58*, 545 (1898). — **3**) ZOPF, Flechtenstoffe (1907), p. 124. — **4**) Lit. HESSE, Lieb. Ann., *284*, 157, 191 (1894); Journ. prakt. Chem., *57*, 409 (1898); Ber. chem. Ges., *30*, 357 (1897). R. KOBERT, Ztsch. österr. Apoth.Ver. (1894), Nr. 2. LILIENTHAL, Dissert. Dorpat (1894); ältere Lit.: HERBERGER, Berzelius Jahresber., *15*, 32 (1836). Parietin: THOMPSON, Journ. prakt. Chem., *33*, 210 (1844). ZOPF, Lieb. Ann., *297*, 310 (1897); *340*, 276 (1905); *346*, 82 (1906). O. HESSE, Journ. prakt. Chem., *73*, 113 (1906). Auch die Physciasäure von PATERNÒ, Ber. chem. Ges., *15*, 2240 (1882), war mit Physcion identisch. — **5**) O. HESSE, Lieb. Ann., *388*, 65 (1912). — **6**) E. SENFT, Pharm. Post., *7*, H. 1 (1908). Wiesner-Festschrift, Wien 1908, p. 176. — **7**) G. HEYL u. P. KNEIP, Apoth.-Ztg., *28*, 982 (1913). — **8**) Solorinsäure: W. ZOPF, Lieb. Ann., *284*, 107 (1895); *364*, 273 (1909). HESSE, Journ. prakt. Chem., *92*, 425 (1915). — **9**) **1**) E. SENFT, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., *52*, 165 (1914).

Alkalien lösen es mit purpurroter Farbe (1). Analysiert ist weiter die Rhodocladonsäure, der Farbstoff der scharlachroten Apothecien bei Cladonia, Gruppe Cocciferae, wie Floerkeana Fr., coccifera, bellidiflora u. a. (2). SENFT (3) gelang es auf mikrochemischem Wege den Farbstoff in weiterer Verbreitung nachzuweisen. HESSE teilt der Rhodocladonsäure die Formel $C_{15}H_{10}O_8$ zu und vermutet, daß sie die Konstitution

$$C_6H(OH)_3{<}{\textstyle{CO \atop CO}}{>}C_6(CH_3)(OH)_3$$

besitzt. Nicht analysiert sind bisher folgende von HESSE den Anthrachinonderivaten zugezählte Flechtenstoffe: die Orygmaeasäure von ZOPF (4) aus der Sticta orygmaea Ach.; das Rhodophyscin von ZOPF (5) aus dem Marke der Physcia obscura var. endococcina (Körb.) Fr.; das Fragilin von ZOPF (6) aus Sphaerophorus fragilis Pers. und coralloides Pers.; Blastenin oder Blasteninsäure von HESSE (7) aus Blastenia arenaria Mass. und percrocata Arn.; Endococcin von ZOPF (8), mit Rhodophyscin in der erwähnten Physcia obscura endococcina; Hymenorhodin von ZOPF (9) in sehr geringer Menge in Haematomma porphyrium Pers. die Apothecien färbend.

Schließlich sind einige Flechtenfarbstoffe zu nennen, deren chemische Natur noch unsicher ist. Von Cladonien stammt die Destrictinsäure $C_{17}H_{18}O_7$, ein indigoblauer, am besten in Chloroform löslicher Farbstoff, den ZOPF (10) aus der Cladonia destricta Nyl. isolierte, und das Bellidiflorin, von ZOPF (11) aus Cladonia bellidiflora var. coccocephala (Ach.) Wainio dargestellt, ein rotbrauner Stoff, der mit Alkali gelbe Lösungen gibt. Aus Lecanora-Arten das Placodin von Lecanora (Placodium) melanaspis Ach. von ZOPF (12) dargestellt; kupferrote Krystalle, die mit Alkalien violette Lösungen bilden, vielleicht der Atranorsäure nahestehend. Aus Lecanora atra var. panormitata De Not. wurde von PATERNÒ die Atrasäure $C_{16}H_{18}O_5$ angegeben, ein gelber Farbstoff (13). Der scharlachrote „Protothallus" der tropischen Flechte Chiodecton sanguineum (Sw.) Wain. lieferte HESSE (14) die kirschrote Chiodectonsäure $C_{14}H_{18}O_5$, die mit Alkalien blauviolette Färbung und mit $FeCl_3$ Dunkelfärbung gibt, und das hellgelb gefärbte Chiodectin. Icmadophilasäure nennt BACHMANN (15) den krystallisierenden roten Farbstoff der Apothecien von Icmadophila ericetorum (L.). Aus Parmelia (oder Evernia) furfuracea (L.) Ach. stellte ZOPF (16) die braunrote Furfuracinsäure dar. Eine Form der Lepraria latebrarum endlich lieferte HESSE (17), die Talebrarsäure, eine blaßgelbe Substanz, die Eisenreaktion gibt.

---

1) Nephromin: HESSE, Journ. prakt. Chem., *57*, 443 (1898); *68*, 52 (1903). BACHMANN, Ber. bot. Ges., *5*, 192 (1887). — 2) W. ZOPF, Ebenda, Festschrift (1907), *26*, 51; Flechtenstoffe (1907), p. 321. O. HESSE, Journ. prakt. Chem., *83*, 22 (1910); *92*, 425 (1915). — 3) E. SENFT, Verhandl. Naturf.Ges., 1913, II, *1*, 529; Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., *52*, 165 (1914). — 4) ZOPF, Lieb. Ann., *317*, 124 (1901). — 5) ZOPF, Ebenda, *340*, 276 (1905). Mikrochemie: SENFT, l. c. (1914). — 6) ZOPF, Lieb. Ann., *300*, 322 (1898); *340*, 276 (1905). — 7) O. HESSE, Journ. prakt. Chem., *57*, 465 (1898); *63*, 549 (1901). Mikrochemie: SENFT, l. c. (1914). — 8) W. ZOPF, Lieb. Ann., *340*, 276 (1905). — 9) ZOPF, Ebenda, *346*, 82 (1906). — 10) W. ZOPF, Ebenda, *327*, 335 (1903); *346*, 82 (1906). HESSE, Journ. prakt. Chem., *83*, 22 (1910). — 11) ZOPF, Ber. bot. Ges., *26*, 67 (1907). — 12) ZOPF, Lieb. Ann., *288*, 38 (1895). — 13) PATERNÒ, Ber. chem. Ges., *9*, 345 (1876). — 14) O. HESSE, Journ. prakt. Chem., *70*, 497 (1904). — 15) BACHMANN, Ztsch. wiss. Mikrosk., *3*, 218 (1886). — 16) W. ZOPF, Beihefte Bot. Zentr., *14*, 107 (1903). HESSE, Journ. prakt Chem., *76*, 1 (1907). RAVE, Dissert. Münster 1908. — 17) HESSE, Journ. prakt. Chem., *68*, 1 (1903); *73*, 113 (1906). ZOPF, Lieb. Ann., *340*, 276 (1905).

§ 4.

Ungefärbte Flechtenstoffe.

Als künstliche Grundlage zur Gruppierung der sehr zahlreichen hier zu besprechenden Stoffe schlug ZOPF den Ausfall der Eisenreaktion vor. Alle jene Flechtenstoffe, welche keine Farbenreaktion mit $FeCl_3$ geben, seien dementsprechend in die erste Gruppe zusammengefaßt. Möglicherweise sind viele von ihnen nicht aromatischer Natur. Sie zerfallen wieder in Substanzen, welche ausgeprägten Säurecharakter zeigen und sich in Alkali leicht lösen, und in solche, die in Alkalien unlöslich sind.

Alkalilöslich sind folgende:

Zunächst einige für die Cetrarien charakteristische Stoffe; die Protolichesterinsäure, von HESSE (**1**) und ZOPF (**2**) in Cetr. islandica L., cucullata Bell., stuppea Fr. u. a. nachgewiesen, hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{32}O_4$ oder $C_{18}H_{30}O_4$; leicht löslich in organischen Solventien, mit Kalilauge seifenartig schäumende Lösungen liefernd. Sie geht leicht über in die isomere Lichesterinsäure, die in der Flechte nicht vorkommt aber bei der Präparation schon durch kochenden Alkohol abgespalten wird. Lichesterinsäure ist sublimationsfähig (**3**). Von Cetraria islandica und stuppea sowie Cladonia papillaria gab HESSE (**4**) die sauerstoffreichere Proto-α-Lichesterinsäure an, die sich nach ihren Reaktionen ähnlich verhält, aber die Zusammensetzung $C_{18}H_{30}O_5$ hat. Auch Dilichesterinsäure ist aus Cetrarien isoliert worden (**5**). Die Konstitution dieser Säuren ist unbekannt. Außerdem ist von C. islandica durch HESSE (**6**) die Paralichesterinsäure $C_{20}H_{34}O_5$ angegeben worden, die in Äther schwerer löslich ist.

Acarospora chlorophana (Walb.) Mass. enthält die Pleopsidsäure $C_{17}H_{28}O_4$ (**7**). Die gelbe Farbe der Flechte rührt aber von Rhizocarpsäure her. Aus der Graphidinee Arthonia impolita (Ehrh.) ließ sich die Lepranthasäure $C_{20}H_{32}O_2$ darstellen (**8**). Pertusaria communis DC. var. variolosa ergab die Orbiculatsäure $C_{22}H_{36}O_7$, Pertusarsäure $C_{23}H_{36}O_6$ und Pikropertusarsäure $C_{21}H_{32}O_7$, alle drei von HESSE beschrieben (**9**).

Caperatsäure $C_{22}H_{38}O_8$ wird angegeben von Parmelia caperata L., Evernia glauca Ach. und Mycoblastus sanguinarius (L.) einer Lecideacee. Die Säure gilt als Methylester der dreibasischen Norcaperatsäure $C_{18}H_{33}O_2(COOH)_3$ (**10**). Von Parmelia saxatilis (L.) var. retiruga Fr. und P. omphalodes (L.) beschrieb HESSE (**11**) die Saxatsäure $C_{25}H_{40}O_8$. Aus Parmelia furfuracea (L.) Ach. gewann HESSE zwei Säuren: die Fureverninsäure, aus älteren Flechten die Furevernsäure, die sich durch den Schmelzpunkt unterscheiden (**12**). Die Lecanora (Sect. Aspicilia) gibbosa Ach. lieferte HESSE (**13**) die gleichfalls noch nicht analysierte Aspicilsäure,

---

1) HESSE, Journ. prakt. Chem., *57*, 303; *58*, 548 (1898); *70*, 449 (1904); *73*, 113 (1906); *76*, 1 (1907); *83*, 22 (1910). — **2**) ZOPF, Lieb. Ann., *324*, 39 (1902); *327*, 354 (1903); *336*, 64 (1904). — **3**) O. TUNMANN, Apoth.-Ztg., *28*, 892 (1913). — **4**) HESSE, Journ. prakt. Chem., *58*, 549 (1898); *68*, 28 (1903); *70*, 455 (1904); *73*, 141 (1906); *76*, 1 (1907); *83*, 22 (1910); *92*, 425 (1915). — **5**) HESSE, Ebenda, *83*, 22 (1910). — **6**) HESSE, Ebenda, *57*, 549 (1898); *62*, 358 (1900). — **7**) ZOPF, Lieb. Ann., *284*, 117 (1895); *321*, 44 (1902); *327*, 317 (1903). — **8**) ZOPF, Ebenda, *336*, 51 (1904). — **9**) O. HESSE, Journ. prakt. Chem., *63*, 552 (1901); *58*, 502; Biochem. Handlex. *7*, 40. — **10**) HESSE, Journ. prakt. Chem., *57*, 409 (1898); Ber. chem. Ges., *30*, 357, 1983. ZOPF, Lieb. Ann., *306*, 382 (1899). HESSE, Journ. prakt. Chem., *70*, 449 (1904); *83*, 22 (1910). — **11**) O. HESSE, Ebenda, *68*, 41, 43 (1903). — **12**) O. HESSE, Ebenda, *68*, 20, 22 (1903); *76*, 21 (1907). — **13**) HESSE, Ebenda, *70*, 494 (1904).

F. 119°. Derselbe Forscher stellte aus Lecanora sordida (Pers.) Fr. var. Swartzii Ach. die Lecasterinsäure $C_{10}H_{20}O_4$ dar; einbasisch: $C_9H_{19}O_2 \cdot COOH$ (1) und das Lecasterid $C_{10}H_{18}O_3$ oder $C_9H_{18}O_2 \cdot CO$ (2). Inkonstant in derselben Flechte, konstant aber in Lecanora sulphurea (Hoffm.) Ach. vorkommend, das zuerst von PATERNÒ (3) beobachtete Sordidin $C_{13}H_{10}O_8$ oder $C_{12}H_7O_7 \cdot OCH_3$. Die Rhizoplacasäure $C_{21}H_{40}O_5$ wurde von ZOPF (4) in der Lec. (Placodium) opaca (Ach.) gefunden. Aus Haematomma leiphaemum Ach. stammt die von ZOPF (5) angegebene Leiphämsäure $C_{22}H_{46}O_5$. Ferner sind Usnea-Stoffe hier zu nennen: die Plicatsäure $C_{21}H_{36}O_9$ oder $C_{18}H_{31}O_4 \cdot OCH_3 : (COOH)_2$, die HESSE (6) aus javanischer Usnea dasypoga (Ach.) Nyl. var. plicata (Hoffm.) Hue isolierte; indische Usnea hirta (L.) Hffm. lieferte die Hirtasäure $C_{16}H_{24}O_6$ oder $C_{15}H_{21}O_5 \cdot OCH_3$, die als Norhirtasäuremethylester aufzufassen ist, F. 136—7° (7). Hingegen erhielt ZOPF (8) aus deutscher U. hirta die Hirtinsäure F. 98°.

Aus Cladonien stammen: die Silvatsäure von HESSE (9), aus Cladon. silvatica (L.) Hffm. $C_{21}H_{38}O_7$ oder $C_{18}H_{34}O_3 \cdot (COOCH_3) \cdot (COOH)$, der Methylester der künstlich gewonnenen Norsilvatsäure $C_{18}H_{34}O_3(COOH)_2$. Die Rangiformsäure, welche aus Cladonia rangiformis Hffm. und Cetraria aculeata (Schreb.) E. Fr. bekannt ist (10); Formel $C_{21}H_{36}O_6$ oder $C_{17}H_{31}(COOCH)_3(COOH)_2$; ergibt beim Erhitzen mit JH die Norrangiformsäure $C_{20}H_{34}O_6$, $2\,H_2O$. Cladonia fimbriata (L.) var. simplex Weis lieferte ZOPF (11) die Fimbriatsäure.

Roccellsäure $C_{17}H_{32}O_4$ ist ein bereits durch HEEREN (12) aus Roccella tinctoria DC. dargestellter farbloser Flechtenstoff, der seither auch in Roccella fuciformis DC. u. a., Reinkella lirellina Darb., Ochrolechia tartarea (L.), Lecanora cenisia Ach. und sordida var. Swartzii, Lecidea aglaeotera Nyl. und Lepraria latebrarum Ach. nachgewiesen ist. Eine zweibasische Säure, F. 129°, deren Lösungen mit Alkalien stark schäumen.

Oxyroccellsäure $C_{17}H_{32}O_5$ fand HESSE (13) außer in den genannten Roccella-Arten in Lepraria farinosa Ach. und latebrarum und in Psoroma lanuginosum (Ach.) auf.

Lepraria chlorina Ach. ergab HESSE (14) inkonstant die Leprarsäure.

Die zweite Gruppe von Flechtenstoffen, die mit Eisen keine Farbenreaktion geben, umfaßt Substanzen ohne Säurecharakter, die alkaliunlöslich sind; durchaus wenig gekannte Verbindungen, die größtenteils keine weitere Verbreitung besitzen. Der am häufigsten beobachtete der hierher zählenden Stoffe ist das Zeorin $C_{52}H_{88}O_4$, angegeben von PATERNÒ (15), später durch HESSE und ZOPF (16) in einer ganzen Anzahl von Flechten angetroffen.

1) HESSE, Journ. prakt. Chem., *58*, 495 (1898); Ber. chem. Ges., *30*, 357. — 2) HESSE, Ebenda, *58*, 494 (1898). — 3) PATERNÒ u. GROSA, Acc. Linc. Rom. (5), *3*, II, 256; Gazz. chim. ital., *24*, 325 (1894). W. ZOPF, Lieb. Ann., *327*, 22 (1903). Flechtenstoffe (1907), p. 124. — 4) ZOPF, Lieb. Ann., *340*, 292 (1903). — 5) ZOPF, Ebenda, *327*, 350 (1903). — 6) HESSE, Journ. prakt. Chem., *62*, 435 (1900). — 7) HESSE, Ebenda, *73*, 129 (1906). — 8) ZOPF, Lieb. Ann., *327*, 328 (1903). — 9) HESSE, Journ. prakt. Chem., *76*, 31 (1907). — 10) PATERNÒ, Gazz. chim. ital., *12*, 256 (1882). HESSE, Journ. prakt. Chem., *57*, 275 (1898); *65*, 550 (1902); *73*, 133 (1906). — 11) ZOPF, Lieb. Ann., *352*, 26 (1907). — 12) HEEREN, Schweigg. Journ., *59*, 346. HESSE, Lieb. Ann., *139*, 24 (1866); Journ. prakt. Chem., *57*, 261 (1898); Lieb. Ann., *117*, 332 (1861). ZOPF, Ebenda, *295*, 264 (1887); *313*, 317 (1900); *327*, 342 (1902); *336*, 73 (1904). — 13) HESSE, Journ. prakt. Chem., *57*, 258 (1898); *58*, 546 (1899); *63*, 552 (1901); *68*, 67 (1903); *73*, 134 (1906). — 14) HESSE, Ebenda, *58*, 541; *73*, 113 (1906). ZOPF, Lieb. Ann., *338*, 43. — 15) PATERNÒ, Ber. chem. Ges., *9*, 345 u. 1382 (1876). — 16) ZOPF, Lieb. Ann., *284*, 107 (1895); *288*, 40 (1895);

Vor allem sind es einige Lecanoraformen, die Zeorin liefern: Lec. sordida (Pers.), inkonstant auch sulphurea (Hffm.), thiodes Spr., epanora Ach., (Placodium) saxicola (Poll.). Sodann kennt man es von einigen Haematomma-Arten, Diploschistes scruposus (L.) v. cretaceus (Mass.), Rinodina oreina (Ach.), Physcia caesia und endococcina, Anaptychia speciosa (Wulff.), Cladonien (coccifera und bellidiflora), einigen Nephroma-Arten. Der Stoff wird durch HCl-haltigen Alkohol in Zeorinin $C_{52}H_{84}O_2$ umgesetzt, mit HCl-Methylalkohol entsteht Zeoridin. Homolog soll zu Zeorin nach HESSE (**1**) das in Usnea ceratina Ach. gefundene Barbatin $C_{36}H_{56}O_4$ oder $4\,(C_9H_{14}O)$ sein. Lecanora (Aspicilia) gibbosa (Ach.) Nyl. enthält nach HESSE das Aspicilin neben der Aspicilinsäure (**2**). Für die Peltigera-Arten sind nach ZOPF (**3**) zwei Stoffe charakteristisch: Peltidactylin, wenig löslich in kaltem Äther, F. 237—240°, findet sich nur in Pelt. polydactyla; Peltigerin, $C_{21}H_{20}O_8$ oder $C_{16}H_{16}O_6$, für eine ganze Reihe von Peltigera-Arten, wie malacea, horizontalis, aphthosa, venosa, polydactyla, canina u. a. festgestellt. Es erleidet schon in kochendem Aceton oder bei trockenem Erhitzen leicht Zersetzung, wobei eines der Zersetzungsprodukte ein nach Phenol riechendes Sublimat liefert; in diesem ließ sich die mit Chlorkalk Rotfärbung gebende und violette Eisenreaktion erzeugende Peltigerasäure $C_{10}H_{12}O_4$ und eine Peltigeronsäure unterscheiden. In Peltigera canina (L.) fand ZOPF (**4**), jedoch nicht HESSE, das in kaltem Äther wenig lösliche Caninin. In Arten der verwandten Gattung Nephroma: arcticum, lusitanicum und laevigatum trafen ZOPF und HESSE (**5**) das in heißem Alkohol leicht lösliche Nephrin, F. 168°, an; dieser Stoff hat die Zusammensetzung von Terpenkohlenwasserstoffen $C_{20}H_{32}$, H_2O. Einige Haematomma-Arten, darunter H. leiphaemum Ach. lieferten das Leiphämin, das mit H_2SO_4 Rotfärbung gibt (**6**). Formen von Haematomma coccineum ergaben HESSE (**7**) Hämatommin $C_{40}H_{64}O_4$ oder $4\,(C_{10}H_{16}O)$ und das Hämatommidin; ferner das Hydrohämatommin $4\,(C_{10}H_{18}O)$, welches in Chloroformlösung wie Sterine mit konzentrierter H_2SO_4 Rotfärbung erzeugt. In Pertusaria communis DC. var. variolosa fand HESSE (**8**) das Pertusaren $C_{60}H_{100}$, nach diesem Forscher wahrscheinlich identisch mit Calyciarin, dann das vielleicht mit Caperidin identische Pertusaridin und Pertusarin $C_{30}H_{50}O_2$. Die Pertusaria glomerata (Schleich.) ergab HESSE (**9**) das Porin $C_{42}H_{67}O_9 \cdot OCH_3$, welches mit JH Porinin, wahrscheinlich $n\,(C_3H_6O)$ liefert. Das erwähnte Calyciarin ist von ZOPF (**10**) für Lepraria flava f. quercina Schaer und Ochrolechia tartarea subsp. androgyna Hffm. angegeben.

Cetraria islandica (L.) Ach. ergab HESSE (**11**) das in Äther, Benzol leicht lösliche Cetraririn $C_{28}H_{48}O_4$ oder $4\,C_7H_{12}O$, F. 228°. Das vielleicht mit Pertusaridin identische Caperidin $C_{24}H_{40}O_2$ oder $2\,(C_{12}H_{20}O)$ ist von

---

295, 255 (1897); *297*, 275 (1897); *313*, 331 (1900); *321*, 47 (1902); *327*, 328 (1903); *340*, 276 (1905), *346*, 120 (1906); *364*, 299 (1909). O. HESSE, Journ. prakt. Chem., *58*, 482 (1898); *65*, 554 (1902); *73*, 161 (1906); *76*, 1 (1907).

1) HESSE, Lieb. Ann., *284*, 169 (1894). — **2**) HESSE, Journ. prakt. Chem., *70*, 495 (1904). — **3**) W. ZOPF, Lieb. Ann., *304*, 279; *364*, 275 (1909). Auch HESSE, Biochem. Handlex., *7*, 53. — **4**) ZOPF, Lieb. Ann., *364*, 295 (1909). — **5**) HESSE, Journ. prakt. Chem., *57*, 441 (1898). ZOPF, Lieb. Ann., *364*, 300 (1909). — **6**) ZOPF, Ebenda, *321*, 47 (1902); *327*, 347 (1903); *346*, 111 (1906). — **7**) HESSE, Journ. prakt. Chem., *65*, 560 (1902); *73*, 164 (1906); *76*, 1 (1907). — **8**) HESSE, Ebenda, *58*, 504 (1898). — **9**) HESSE, Ebenda, *68*, 62 (1903). — **10**) ZOPF, Lieb. Ann., *338*, 45; *340*, 301 (1905). HESSE, Journ. prakt. Chem., *76*, 57 (1907). — **11**) HESSE, Biochem. Handlex., *7*, 51.

Hesse (1) mit Caperin 3 ($C_{12}H_{20}O$) aus der Parmelia caperata von Eichen dargestellt worden. Buellia (Catolechia) canescens (Dicks.) De Not. lieferte Zopf (2) das in Äther wenig lösliche Catolechin und das leichtlösliche Diploicin. Chiodecton venosum (Ach.) Zahlbr. (Stigmatidium) ergab Zopf (3) Stigmatidin, welches eine Rotfärbung mit konzentrierter H_2SO_4 erzeugt. Lepranthin, von Zopf (4) aus Arthonia impolita (Ehrh.) erhalten, $C_{25}H_{40}O_{10}$, gibt diese Reaktion nicht. Aus Theloschistes flavicans (Sw.) M. Arg. var. acromela isolierte Hesse (5) das Acromelidin $C_{19}H_{20}O_9$, das sich beim Erwärmen mit H_2SO_4 grünlichblau, mit KOH rot färbt, und Acromelin $C_{17}H_{16}O_9$, vielleicht lactonartig, in Benzol unlöslich. Stictalbin endlich ist durch Zopf (6) aus der Sticta glaucolurida Nyl. dargestellt worden, F 223°, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Von der größeren Anzahl der bisher bekannten Flechtenstoffe bestehen begründete Vermutungen, daß dieselben der aromatischen Reihe angehören. Als qualitative Reaktionen sprechen dafür Färbung mit Eisenchlorid, besonders blaue und violette Färbung, die Rotfärbung mit Chlorkalklösung, Gelbfärbung mit Ätzlaugen, Reaktionen, die seit langem praktisch in der Lichenologie Verwendung finden. Bestimmtere Hinweise liefern die „Homofluoresceinreaktion": mit Ätzlauge und Chloroform erhitzen, worauf eine hellrote Flüssigkeit entsteht, die beim Verdünnen mit Wasser grüngelb fluoresciert (Reaktion auf Orcin); die Behandlung der Flechtenstoffe mit Barytlauge, kochendem Wasser, oder Jodwasserstoff, wodurch in vielen Fällen wohlcharakterisierte Derivate, wie Orsellinsäure, Orcin, β-Orcin (oder p-Xylorcin) entstehen. Zopf suchte in seinen „Flechtenstoffen" (1907) diese Substanzen systematisch anzuordnen, und hat die größte Zahl derselben in einige, genügende Zusammengehörigkeit zeigende Gruppen zerlegt. Dieser Einteilung im wesentlichen folgend, stellen wir als bestbekannte Gruppe

Die Lecanorsäure-Gruppe

voraus. Die hierher gerechneten Stoffe geben bei ihrer Spaltung Orsellinsäure oder 4,6-Dioxy-o-Toluylsäure. Die Lecanorsäure $C_{16}H_{14}O_7$ wurde schon 1842 durch Schunck (7) aus Flechten dargestellt. Sie bildet in Wasser wenig lösliche farblose Krystalle, die man aus den Flechten durch Extraktion mit Kalkmilch oder Äther gewinnt. Bei der trockenen Destillation entsteht Orcin. Mit Wasser gekocht zerfällt sie in Orsellinsäure, bei längerem Kochen weiter in Orcin und CO_2. Alkalien und Säuren spalten in ähnlicher Weise. Lecanorsäure, über welche eine sehr große Literatur vorhanden ist (8), ist identisch mit Lecanorin, Sordidasäure, Diploschistessäure, Parmelial-

---

1) Hesse, Journ. prakt. Chem., *57*, 434 (1898); *70*, 490 (1904). — 2) Zopf, Lieb. Ann., *336*, 59 (1904). — 3) Zopf, Flechtenstoffe (1907), p. 70. — 4) Zopf, Lieb. Ann., *336*, 47 (1904). — 5) Hesse, Journ. prakt. Chem., *76*, 39 (1907). Zopf, Lieb. Ann., *346*, 300 (1906). — 6) Zopf, Flechtenstoffe (1907), p, 71. — 7) Schunck, Lieb. Ann., *41*, 157 (1842); *54*, 294 (1845); *61*, 72 (1847); Journ. prakt. Chem., *44*, 18 (1849). Rochleder u. Heldt, Lieb. Ann., *48*, 2 (1843). Stenhouse, Ebenda, *68*, 61 (1848). Über Roccella ferner Robiquet, Ann. Chim. et Phys. (2), *42*, 236 (1829); *58* 320 (1835). Fr. Heeren, Schweigg. Journ., *59*, 313 u. 479 (1830). Laurent u. Gerhardt, Compt. rend., *27*, 164 (1848); Ann. Chim. et Phys. (3), *24*, 315 (1848). — 8) O. Hesse, Ber. chem. Ges., *30*, 364 (1897); Lieb. Ann., *136*, 24 (1866); Journ. prakt. Chem., *57*, 264 (1898); *58*, 498 (1898); *62*, 472 (1900); *63*, 550 (1901); *70*, 496 (1904); *73*, 157 (1906); *76*, 45 (1907); *83*, 22 (1910); Verh. Naturf.Ges., 1906, II, *1*, 148. W. Zopf, Lieb. Ann., *295*, 297 (1900); *306*, 304, 319; *313*, 392; *317*, 122; *321*, 41 (1902); *336*, 47 (1904); *340*, 275 (1905); *346*, 98 (1906).

säure, vielleicht noch mit anderen von verschiedenen Forschern angegebenen Flechtenstoffen. Sie ist in Flechten ziemlich weit verbreitet: eine Reihe von Roccella-Arten (tinctoria, canariensis, sinensis u. a.), Arthonien (decussata und impolita), Pertusaria lactea, Diploschistes scruposus, Lecidea ostreata, zahlreiche Parmelia-Arten, unter denen P. tinctoria durch ihren 23,5% Lecanorsäure betragenden Gehalt hervorragt, fuliginosa mit 7,5% und Borreri mit 5,5% Lecanorsäure u. a., ferner Haematomma coccineum sind sichere Träger dieser Säure. Zweifelhaft oder inkonstant ist Lecanorsäure für Ochrolechia und Evernia. Sitz der Lecanorsäure ist die Markschicht.

Lecanorsäure ist durch E. FISCHER (1) von Orsellinsäure ausgehend synthetisch dargestellt worden. Sie ist ein Didepsid der Orsellinsäure, welches als Para-Ester aufzufassen ist, wie HESSE vermutet hatte. Da man auch Orsellinsäure synthetisch darstellen kann (2), so ist die Totalsynthese dieses wichtigen Flechtenstoffes verwirklicht.

CO ——— O (Ring 1: H_3C, OH, HO; Ring 2: H_3C, OH, COOH)
Lecanorsäure

COOH, OH, CH_3, OH
Orsellinsäure

OH, CH_3, OH
Orcin

Bei Behandlung des Spaltungsgemisches von Lecanorsäure mit Ammoniak färbt sich dasselbe infolge der Bildung von Orcein aus dem Orcin rot: Orcin $C_7H_8O_2 + NH_3 + 3O = C_7H_7NO_3$ (Orcein) $+ 2\,H_2O$. Nach LIEBERMANN (3) wird jedoch ein Gemenge von zwei Farbstoffen: $C_{14}H_{13}NO_4$ und $C_{14}H_{12}N_2O_3$ gebildet. Darauf beruht die Bereitung der Orseille aus den lecanorsäurehaltigen Flechten. Der Lackmusfarbstoff, dessen Rohmaterial meistens Ochrolechia-Arten darzustellen scheinen, dürfte sich nicht immer von der Lecanorsäure ableiten.

Lecanorsäure gibt eine blutrote Färbung mit Chlorkalk. Mit KOH und Chloroform erwärmt zeigen lecanorsäurehaltige Flechtendecocte eine schöne eosinartige Farbenreaktion: Homofluoresceinprobe von SCHWARZ (4). Mit Methylalkohol erhitzt liefert die Lecanorsäure CO_2, Orcin und Orsellinsäuremethylester (5).

Wie zuerst HEEREN (6) fand, kommt Lecanorsäure in Roccella-Arten auch als Ester von Erythrit vor. Nach HESSE enthält ferner Lecanora (As-

---

1) E. FISCHER u. H. O. L. FISCHER, Ber. chem. Ges., *46*, 1138 (1913). Synthese v. Depsiden u. Flechtenstoffen, Ebenda, 3253 (1913). — 2) K. HOESCH, Ebenda, p. 886 (1913). Konstitution d. Orsellinsäure: A. THIEL, Lieb. Ann., *394*, 108 (1912). F. HENRICH, Ber. chem. Ges., *37*, 1406 (1904). — 3) C. LIEBERMANN, Ebenda, *8*, 1469 (1875). Freies Orcin kommt entgegen der Annahme von P. RONCERAY, Thèse Paris 1904, H. E. WATT, Journ. Soc. chem. ind., *27*, 612 (1908), in Flechten nicht vor. Vgl. HESSE, Journ. prakt. Chem., *70*, 449 (1904); *73* (1906). Oxydation von Orcin in alkal. Lösung: HENRICH, SCHMIDT u. ROSSTEUTSCHER, Ber. chem. Ges., *48*, 483 (1915). — 4) H. SCHWARZ, Ebenda, *13*, (1880). — 5) Vgl. O. HESSE, Journ. prakt. Chem., *57*, 232 (1898). — 6) HEEREN, Schweigg. Journ., *59*, 346. KANE, Lieb. Ann., *39*, 31 (1841). SCHUNCK, Ebenda, *61*, 64 (1847). STENHOUSE, Ebenda, *68*, 73 (1848). HESSE, Ebenda, *117*, 304 (1861); *139*, 29 (1866); *199*, 338 (1879); Journ. prakt. Chem., *57*, 257 (1898); *62*, 470 (1900); *73*, 134 (1905); *92*, 425 (1915). Ferner: P. JUILLARD, Bull. Soc. chim. (3), *31*, 610 (1904). RONCERAY, Ebenda, p. 1097; Thèse 1904. GORIS u. RONCERAY, Bull. Sci. Pharm., *13*, 463 (1906).

picilia) calcarea (L.) Ester von Meso-Erythrit oder -Treit. Es werden zwei Ester der Lecanorsäure mit Erythrit unterschieden: Erythrinsäure, welche eine freie COOH-Gruppe enthält, und das Erythrin, in der die Carboxylgruppe zur Esterbildung verbraucht ist:

Erythrinsäure: $(C_4H_9O_4) . COOH . C_6H_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$,
Erythrin: $(C_4H_9O_4) \cdot CO \cdot CH_2(OH)(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$.

Hingegen wäre die Konstitution von Erythrin nach ZERNER (1):

```
            OH                COOH
          /    \             /    \
   CH3 · |      |      CH3 |      | OH
         |      |           |      |
          \    / OH          \    /
            ·                  ·
           COO                 O
            ·                  ·
           CH2 ─────────────── CH—CHOH—CH2OH
```

Mit Wasser gekocht zerfällt Erythrin in Orcin, CO_2 und Pikroerythrin $C_{12}H_{16}O_7$. Mit Barytlauge entstehen zunächst Orsellinsäure und Pikroerythrin, weiter CO_2, Orcin und Erythrit.

Von einer südamerikanischen Roccellaform wurde eine besondere Verbindung als β-Erythrin beschrieben. Dieselbe liefert beim Kochen mit Wasser Orsellinsäure und β-Pikroerythrin. Letzteres gibt bei der Spaltung nicht Orcin, sondern dessen Homologes, p-Xylolorcin oder β-Orcin: $1,4\text{-}(CH_3)_2 \cdot C_6H_2 \cdot 3,5\text{-}(OH)_2$ · (2).

Wenig bekannte Roccellastoffe sind das Roccellinin $C_{18}H_{16}O_7$ aus Roccellen und Reinkella lirellina (3), wahrscheinlich eine Säure, und die Roccellarsäure HESSES (4) aus Rocc. intricata (Mont.). Beide geben eine blauviolette Eisenreaktion.

Die Gyrophorsäure hat nach den Untersuchungen von HESSE und ZOPF (5) dieselbe empirische Zusammensetzung wie Lecanorsäure, nach dem Molekulargewicht jedoch die Formel $C_{32}H_{28}O_{14}$. Sie liefert so wie letztere bei der Spaltung nur Orsellinsäure. Es wurde ihr die Natur eines Ortho-Esters der Orsellinsäure zugeschrieben. E. FISCHER (6) stellte jedoch dieses Didepsid der Orsellinsäure synthetisch dar und konstatierte, daß dasselbe nicht mit Gyrophorsäure identisch sein kann. Gyrophorsäure ist ein sehr charakteristischer Stoff der Gyrophoraceen, nachgewiesen bei Umbilicaria und vielen Gyrophora-Arten, aber auch in einigen Parmelien (locarnensis, revoluta), Pertusarien (rupestris und ocellata), Lecideaformen (grisella und granulosa Ehrh.), Ochrolechien und Theloschistes gefunden.

ZOPF stellt die von WEIGELT (7) zuerst aus Diploschistes scruposus beschriebene Patellarsäure $C_{17}H_{20}O_{10}$ in die Lecanorsäuregruppe. Diese Säure, welche die Lecanorsäure in jener Flechte begleitet, spaltet beim

---

1) E. ZERNER, Monatsh. Chem., *35*, 1021 (1914). — 2) MENSCHUTKIN, Ztsch. Chem., *8*, 112. LAMPARTER, Lieb. Ann., *134*, 243. SONN, Ber. chem. Ges., *49*, 621 (1916). — 3) STENHOUSE, l. c. (1848). HESSE, Journ. prakt. Chem., *57*, 271 (1898). — 4) HESSE, l. c. (1898). — 5) HESSE, Journ. prakt. Chem., *58*, 476 (1898); *62*, 463 (1900); *63*, 545 (1901); *68*, 59 (1903); *92*, 425 (1915). ZOPF, Lieb. Ann., *300*, 332 (1898); *313*, 223 (1900); *317*, 114 (1901); *338*, 61 (1905); *340*, 288 (1905); *346*, 89 (1906). Vgl. auch STENHOUSE, Ebenda, *70*, 218 (1849). — 6) E. FISCHER, Sitz.ber. Berl. Akad. (1913), p. 507; Ber. chem. Ges., *47*, 505 (1914). — 7) WEIGELT, Journ. prakt. Chem., *106*, 193 (1869). HESSE, Ebenda, *76*, 45 (1907); *83*, 22 (1910); Verh. Naturf.Ges. 1906, II, *1*, 148.

Kochen mit Wasser zwar Orcin ab, gibt auch die blutrote Chlorkalk- und die blaue Eisenreaktion; es ist jedoch Orsellinsäure aus dieser Substanz nicht gewonnen worden. Hierher gehört ferner die von HESSE (1) aus Solorina crocea dargestellte Solorsäure $C_{18}H_{18}O_7$: farblos-krystallinisch, liefert mit Methylalkohol gekocht β-Orcincarbonsäure-Methylester. Das Solorinin von ZOPF dürfte mit dieser Substanz zusammenfallen (2). Die Methylierungsversuche von E. FISCHER (3) haben die von HESSE ausgesprochene Ansicht bestätigt, daß die in Evernia prunastri und Ramalina pollinaria vorkommende Evernsäure p-Monomethyl-Lecanorsäure ist. Die Evernsäuregruppe ist deswegen in die Lecanorsäurederivate einzubeziehen.

Evernsäure, $C_{17}H_{16}O_7$ hat die Struktur $H_3C \cdot O \cdot$ ⟨ring: $\cdot CH_3$, $\cdot OH$⟩ $\cdot CO \cdot O \cdot$ ⟨ring: $\cdot CH_3$, $\cdot OH$⟩ $\cdot COOH$. Sie wurde zuerst von STENHOUSE (4) aus Evernia isoliert. Bei der trockenen Destillation gibt sie ein Sublimat von Orcin; mit JH spaltet sie sich in Orcin, Jodmethyl und CO_2. Barytlauge läßt aus ihr die der Orsellinsäure homologe Everninsäure $C_9H_{10}O_4$ entstehen. Everninsäure konnte synthetisch dargestellt werden (5).

Mit Evernsäure ist nach HESSE (6) die Ramalsäure aus Ramalina pollinaria isomer, und HESSE stellt sich vor, daß die Isomerie durch die Vertauschung der substituierenden Gruppen im zweiten Benzolring dargestellt werden kann: $H_3C \cdot O \cdot$ ⟨ring: $\cdot CH_3$, $\cdot OH$⟩ $\cdot CO \cdot O \cdot$ ⟨ring: $\cdot OH$, CH_3⟩ $\cdot COOH$

Ramalsäure gibt ebenfalls Everninsäure als Abbauprodukt.

Auch für die von HESSE (7) aus Ramalina armorica Nyl. dargestellte Armorsäure $C_{18}H_{18}O_7$ ist beobachtet, daß bei der Barytspaltung aus ihr Everninsäure, hier neben β-Orcin und CO_2, hervorgeht. Die begleitende Armoricasäure ist noch nicht aufgeklärt.

Die Umbilicarsäure $C_{24}H_{19}O_9(OCH_3)$ aus Gyrophora (polyphylla u. a. Arten) von ZOPF und HESSE dargestellt (8), zeigt violette Eisenreaktion, aber keine Färbung mit Chlorkalk. Mit JH gibt sie Orcin, JCH_3 und CO_2. Mit Barytlauge entsteht zunächst Orsellinsäure, die gleich weiter zerfällt, und die mit Evern- und Ramalsäure isomere Umbilicarinsäure $C_{17}H_{16}O_7$.

Eine weitere, aber keinesfalls einheitliche Gruppe bildete ZOPF aus jenen Flechtenstoffen, die wohl die rote Chlorkalkreaktion geben, jedoch keine Orsellinsäure abspalten lassen. Für die in Parmelia olivetorum Nyl. und Parm. furfuracea var. olivetorina nachgewiesene Olivetorsäure

---

1) HESSE, Journ. prakt. Chem., *92*, 425 (1915). — 2) ZOPF, Lieb. Ann., *364*, 307 (1909). — 3) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., *47*, 505 (1914). — 4) STENHOUSE, Lieb. Ann., *68*, 83 (1848). Später HESSE, Ebenda, *117*, 298 (1861); Journ. prakt. Chem., *57*, 246 (1898); *83*, 22 (1910). ZOPF, Lieb. Ann., *297*, 300 (1897). SENFT, Pharm. Post, *43*, 1017 (1910). — 5) K. HOESCH, Ber. chem. Ges., *46*, 886 (1913). — 6) HESSE, Ebenda, *30*, 357 (1897); Journ. prakt. Chem., *57*, 253 (1898). — 7) HESSE, Ebenda, *76*, 7 (1907). — 8) ZOPF, Lieb. Ann., *300*, 338 (1898); *313*, 324 (1900); *340*, 286 (1906). HESSE, Journ. prakt. Chem., *58*, 478 (1898); *63*, 545 (1901).

$C_{21}H_{26}O_7$ fand ZOPF (**1**), daß beim Erhitzen derselben mit Wasser im geschlossenen Rohr CO_2 und Olivetrolsäure $C_{19}H_{28}O_4$ entsteht; Barytlaugebehandlung liefert CO_2 und Olivetorol $C_{20}H_{26}O_5$. Aus dem gleichen Material isolierte HESSE (**2**) das Olivetorin, die Olivorsäure $C_{23}H_{28}O_8$ und Apolivorsäure $C_{23}H_{26}O_7$. Aus Parmelia olivacea (L.) und prolixa gewann HESSE die Olivaceasäure $C_{15}H_{18}O_3(OCH_3)COOH$ und das Olivacein $C_{17}H_{22}O_6$; beide noch ungenügend bekannte Stoffe, geben eine purpurviolette Eisenreaktion und blutrote Chlorkalkprobe (**3**). Dieselben Proben und auch die Homofluoresceinreaktion erhält man mit der durch ZOPF (**4**) aus Parmelia glabra isolierten Glabratsäure $C_{13}H_{14}O_6$. Die indische Parmelia perlata enthält nach HESSE (**5**) Perlatsäure $C_{26}H_{23}O_4(OCH_3)\cdot(OH)_3(COOH)$, mit ähnlichem Verhalten gegen Eisensalze und Chlorkalk. Das mit Baryt abgespaltene Phenol ist Perlatol $C_{27}H_{30}O_8$. Porinsäure $C_{11}H_{12}O_4$ aus Pertusaria glomerata (Ach.) gibt nach HESSE (**6**) gleichfalls ein vom Orcin differentes Phenol bei der Barytspaltung, obgleich die Chlorkalkprobe mit blutroter Farbe ausfällt. Das Stictinin aus der Sticta (Stictina) gilva (Thunb.) gibt nach ZOPF (**7**) die Homofluoresceinprobe. Der Alectorialsäure aus Alectoria nigricans (Ach.) von ZOPF (**8**) fehlt diese Reaktion; die Eisenprobe ist rot.

Die Divaricatsäure $C_{22}H_{26}O_7$ aus Letharia divaricata (L.), thamnodes (Flot.) und illyrica, sowie Haematomma ventosum (**9**), gibt mit JH Orcin und Jodmethyl. Mit Barytlauge wurden Divaricatinsäure und Divarsäure, noch nicht näher untersucht, erhalten.

Santhomsäure, von HESSE (**10**) aus Usnea hirta von San Thomé dargestellt, soll die der Orsellinsäure homologe Zusammensetzung $C_{11}H_{14}O_4$ besitzen. Sie gibt mit Eisensalzen eine tintenartige schwarzblaue Reaktion und mit Chlorkalk eine blauviolette Färbung.

Einen gutbegrenzten Typus finden wir weiter in der

Gruppe der Protocetrarsäure.

Die Protocetrarsäure $C_{54}H_{42}O_{27}$ oder nach HESSE $3(C_{18}H_{14}O_9)$ findet sich in Verbindung mit 2 Äquiv. Fumarsäure als Fumarprotocetrarsäure in sehr zahlreichen Formen von Cladonia, in Cl. fimbriata 1%, ferner bei silvatica, gracilis, verticillata u. v. a., in Cetraria islandica und fahlunensis, in der Roccellacee Dendrographa leucophaea (**11**). Schon beim Auflösen in Alkalien wird diese Verbindung in die beiden Komponenten gespalten. Den Äthylester der Protocetrarsäure, früher Cetrarsäure genannt, erhält man ohne weiteres beim Kochen der Flechten mit Alkalicarbonat und Alkohol. Die Cetrarsäure ist eine einbasische Ketosäure, deren Formel sich zu $C_{16}H_{10}O_4(OH)\cdot(OC_2H_5)\cdot(C\cdot OH)\cdot COOH$ auflösen läßt. Protocetrarsäure gibt eine purpurrote Eisenreaktion, löst sich in konzentrierter

---

1) ZOPF, Lieb. Ann., *297*, 277 (1897); *313*, 342 (1900); Beihefte bot. Zentr. (1903), p. 110; Ber. bot. Ges., *23*, 497 (1905). RAVE, Dissert. Münster 1908. HESSE, Journ. prakt. Chem., *68*, 48 (1903); *83*, 22 (1910). — **2**) HESSE, Ebenda, *68*, 47 (1903); *94*, 227 (1916). — **3**) HESSE, Ebenda, *68*, 50 (1903); *83*, 22 (1910). — **4**) ZOPF, Flechtenstoffe (1907), p. 157. — **5**) HESSE, Journ. prakt. Chem., *70*, 483 (1904). — **6**) HESSE, Ebenda, *68*, 63 (1903). — **7**) ZOPF, Lieb. Ann., *338*, 66 (1905). — **8**) ZOPF, Flechtenstoffe, p. 163 (1907). — **9**) HESSE, Journ prakt. Chem., *57*, 364 (1898); *62*, 468 (1900); *65*, 550 (1902); *83*, 22 (1910); Ber. chem. Ges., *30*, 357 (1897). ZOPF, Lieb. Ann., *297*, 303 (1897); *300*, 352 (1898); *336*, 54 (1904). — **10**) HESSE, Journ. prakt. Chem., *73*, 125 (1906). — **11**) HESSE, Ebenda, *57*, 296 (1898); *70*, 458 (1904); *83*, 22 (1910). ZOPF, Lieb. Ann., *300*, 323 (1898); *346*, 102 (1906); *352*, 27 (1907); Ber. bot. Ges., *26*, 51 (1908).

H_2SO_4 mit roter Farbe; mit Säure-Alkohol erhitzt entsteht eine grünblaue Färbung. Die Lösung der Säure in Alkali ist gelb und färbt sich rasch dunkler. Beim Erhitzen verkohlt die Säure ohne zu sublimieren oder zu schmelzen. Es wird vermutet, daß die aus Ramalina farinacea L. und yemensis, sowie Usnea longissima angegebene Ramalinsäure $C_{18}H_{14}O_9$ mit Protocetrarsäure identisch ist (**1**). Nach HESSE ist auch die von ZOPF (**2**) von Ramalina kullensis beschriebene Kullensissäure $C_{19}H_{16}O_{10}$ wahrscheinlich nur Ramalinsäure. Hingegen haben wir es in der aus Parmelia caperata, physodes und pertusa bekannten Caprarsäure oder Physodalsäure $C_{24}H_{20}O_{12}$ mit einer besonderen, allerdings vielleicht nahe verwandten Substanz zu tun (**3**). Alle diese Säuren haben stark bitteren Geschmack.

Parellsäure, Alectorsäure, Salazinsäure usw.

Diese Gruppe, durch die Bildung rotbrauner Produkte beim Erhitzen mit HCl-Alkohol zusammengehalten, ist keine einheitliche. Parellsäure, durch SCHUNCK (**4**) zuerst in einer Roccella gefunden, ist in einzelnen Arten der Gattungen Roccella, Darbishirella, Lecanora, Rhizocarpon, Cladonia (pyxidata), Pertusaria, Usnea, Alectoria (implexa) Lepraria gefunden (**5**) und identisch mit den später als Psoromsäure, Pseudopsoromsäure und Squamarsäure beschriebenen Verbindungen. Sie ist eine zweibasische Säure der Zusammensetzung $C_{17}H_{11}O_3(COOCH_3) \cdot (COOH)_2$. Sie gibt eine braunrote Eisenreaktion, blutrote Färbung mit konzentrierter H_2SO_4; mit Barytlauge zerfällt sie in Methylalkohol, CO_2 und Parellinsäure $C_{17}H_{14}O_4 \cdot (COOH)_2$, die eine blaue Eisenreaktion gibt.

Die Alectorsäure $C_{28}H_{24}O_{15}$, in Usnea dasypoga und Alectoria jubata var. cana Arn. gefunden (**6**), liefert mit viel Baryt und wenig Wasser verrieben Alectorinsäure $C_{27}H_{24}O_{13}$, die bedeutend leichter löslich ist als Alectorsäure; beim Erhitzen mit Ätzbarytlösung geht Alectorsäure in Isobryopogonsäure $C_{28}H_{22}O_{14}$ durch Wasserverlust über. In der genannten Alectoria kommt ferner nach HESSE (**7**) die Bryopogonsäure $C_{28}H_{22}O_{14}$ vor, welche durch Auflösen in Alkali sich leicht in die früher erwähnte isomere Isobryopogonsäure umlagert. Mit Bryopogonsäure scheint nach HESSE (**8**) die aus Parmelia cetrata Ach. von Java isolierte Cetratasäure $C_{29}H_{24}O_{14}$ verwandt zu sein.

Die Parmatsäure oder Saxatilsäure aus Formen der Parmelia saxatilis (**9**), $C_{19}H_{14}O_{10}$, welche HESSE für ein Homologon der Conspersasäure hält, sowie die Pilosellsäure, von ZOPF (**10**) aus Parmelia pilosella Hue isoliert, sind wenig gekannt.

---

1) HESSE, Journ. prakt. Chem., *65*, 551 (1902); *68*, 24 (1903); *73*, 118 (1906). ZOPF, Lieb. Ann., *340*, 306 (1903); Flechtenstoffe, p. 186. — **2**) ZOPF, Lieb. Ann., *295*, 257 (1897); *352*, 1 (1907); Ber. bot. Ges., *24*, 574 (1906). — **3**) HESSE, Journ. prakt. Chem., *57*, 414 (1898); *70*, 449 (1904); *76*, 1 (1907). ZOPF hielt die Physodalsäure für eine differente Verbindung: Lieb. Ann., *295*, 288 (1897); *300*, 350 (1898). — **4**) SCHUNCK, Ebenda, *54*, 274 (1845). — **5**) Lit.: Spica Gazz. chim. ital., *12*, 431 (1882). ZOPF, Lieb. Ann., *288*, 38 (1895); *295*, 235 (1897); *317*, 113 (1901); *338*, 53 (1905); Flechtenstoffe, p. 199 (1907). HESSE, Ber. chem. Ges., *30*, 357 (1897); Journ. prakt. Chem., *57*, 270 (1898); *58*, 517 (1898); *62*, 465 (1900) *65*, 537 (1902); *73*, 157 (1906); *76*, 1 (1907) *83*, 22 (1910). — **6**) Lit.: HESSE, Ebenda, *62*, 436 (1900); *63*, 529 (1900); *68*, 17 (1903). ZOPF, Lieb. Ann., *327*, 330 (1903). — **7**) HESSE, Journ. prakt. Chem., *62*, u. *63*, l. c. — **8**) HESSE, Ebenda, *68*, 43 (1903). — **9**) HESSE, Journ. prakt. Chem., *62*, 459 (1900); *68*, 41 (1903); *70*, 481 (1904); *83*, 22 (1910). ZOPF, Flechtenstoffe, p. 208. KEEGAN, Chem. News, *114*, 74 (1916). — **10**) ZOPF, Lieb. Ann., *338*, 65 (1905).

Auch von der ziemlich verbreitet beobachteten Salazinsäure, $2(C_{15}H_{12}O_8)$, ist nicht viel mehr als die erwähnten Gruppenreaktionen bekannt. Durch ZOPF und HESSE (1) ist dieser Stoff u. a. in Stereocaulon salazinum Bor. und virgatum Ach., Ramalina angustissima, Lecanora alphoplaca und circinata, Phlyctis argena (Ach.), in Lecidea sudetica, Pertusaria amara und communis, Parmelia acetabulum, perforata, excrescens, sowie in Graphis scripta beobachtet. LETTAU (2) wies Salazinsäure mikrochemisch in mehr als 70 Flechtenarten nach. Der Sitz dieses Stoffes war verschieden. Salazinsäure gibt eine braunrote Eisenreaktion und Gelbfärbung mit Ätzlauge. Vielleicht ist der Salazinsäure die Scopulorsäure aus Ramalina scopulorum Dicks. anzureihen, für die die Formel $C_{17}H_{14}O_8$ oder $C_{19}H_{16}O_9$ noch nicht festgestellt ist (3). Scopulorsäure soll jedoch violette Eisenreaktion geben und eine der Homofluoresceinreaktion entsprechende Färbung beim Erwärmen mit KOH und Chloroform.

Stictasäure oder Stictinsäure $C_{18}H_{11}O_8(OCH_3)$, aus Lobaria pulmonaria (L.) schon durch KNOP (4) angegeben, liefert mit JH Jodmethyl, aber kein Orcin. Die Eisenreaktion ist purpurrot. Zeorsäure aus Lecanora sordida Pers., $C_{20}H_{18}O_9$ gibt keine Homofluoresceinprobe und liefert weinrote Eisenreaktion (5).

Usnarinsäure $n(C_9H_{10}O_4)$ isolierte HESSE (6) aus indischer Usnea hirta, Usnarsäure $C_{16}H_{12}O_8$ kommt nach HESSE und ZOPF (7) in verschiedenen Usneen sowie Parmelia sinuosa Sm. vor.

Hierher stellt ZOPF (8) schließlich noch seine aus Stereocaulon-Arten gewonnene Pseudopsoromsäure, welche jedoch von HESSE als identisch mit Stereocaulonsäure $C_{19}H_{14}O_9$ und Psoromsäure erachtet wird.

Gruppe des Atranorins.

Der Typus ist das von ZOPF (9) als weit verbreiteter Flechtenstoff erkannte Atranorin, früher auch als Atranorsäure, Parmelin, Usnarin, bezeichnet, als Begleiter der Usninsäure durch PATERNÒ und OGLIALORO in Lecanora atra entdeckt (10). Es findet sich auch in Lecan. sordida, cenisia, grumosa, subfusca u. a., so L. (Placodium) saxicola, in Pertusaria ocellata, in Blastenia arenaria, Haematomma coccineum und leiphaemum, Diploschistes scruposus, Schattenformen der Xanthoria parietina, in Parmelia saxatilis, perforata, excrescens, furfuracea u. v. a., Physcia-Arten, Evernien, Ramalinen, Cetrarien, Mycoblastus sanguinarius (L.), Sphyridium,

---

1) ZOPF, Lieb. Ann., *288*, 63; *295*, 231 (1897); *297*, 283 (1897); *300*, 347 (1898); *306*, 309 (1899); *313*, 337 (1900); *317*, 110 (1901); *336*, 62 (1904); *340*, 276 (1905); *352*, 3 (1907). HESSE, Journ. prakt. Chem., *62*, 445 (1900); *63*, 537 (1901); *65*, 556 (1902); *68*, 40 (1903); *73*, 113 (1906); *83*, 22 (1910). — 2) G. LETTAU, Hedwigia, *55*, 1 (1914). — 3) Lit. ZOPF, Lieb. Ann., *352*, 14 (1907); Ber. bot. Ges., *24*, 574 (1906). HESSE, Biochem. Handlex., p. 101. — 4) KNOP u. SCHNEDERMANN, Journ. prakt. Chem., *39*, 367 (1846). Dann HESSE, Ebenda, *57*, 441 (1898); *70*, 491 (1904). — 5) ZOPF, Lieb. Ann., *295*, 266 (1897); *327*, 345 (1903). — 6) HESSE, Journ. prakt. Chem., *73*, 128 (1906). — 7) HESSE, Ebenda, *57*, 241 (1898); *62*, 431 (1900); *73*, 113 (1906). ZOPF, Lieb. Ann., *324*, 67 (1902); *338*, 56 (1905); *340*, 297 (1905). SCHULTE, Dissert. Leipzig 1904, p. 20. — 8) ZOPF, Flechtenstoffe, p. 222; Lieb. Ann., *288*, 61 (1895); *295*, 233 (1897). O. HESSE, Journ. prakt. Chem., *62*, 444 (1900). — 9) ZOPF, Lieb. Ann., *288*, 38 (1896); *297*, 271 (1897); *300*, 322 (1898); *306*, 282 (1899). — 10) E. PATERNÒ u. OGLIALORO, Ber. chem. Ges., *10*, 1100; *13*, 1878 (1880); *15*, 2240 (1882). „Parmelin", HESSE, Lieb. Ann., *284*, 174; Ber. chem. Ges., *30*, 357 (1897). Der Name „Atranorin" eingeführt von HESSE, Ebenda, p. 357 u. 1983; Journ. prakt. Chem., *57*, 232 (1898).

Cladonien, Stereocaulon- und Usneaformen usw. (**1**). Bei reichlichem Atranoringehalt färbt sich der Thallus mit KOH gelb. Die Atranorin-Eisenreaktion ist dunkelrot. Atranorin $C_{19}H_{18}O_8$ ist nach Hesse der Methylester einer Säure $C_{18}H_{18}O_9$, für die die Benennung Atranorinsäure reserviert wurde. Atranorinsäure ist identisch mit der von Zopf (**2**) aus Wintermaterial der Cladonia rangiformis isolierten Atrinsäure $C_{18}H_{18}O_9$, wo es sich möglicherweise um ein präformiertes Produkt handelt. Sonst liefert Atranorin bei vorsichtiger Behandlung mit Eisessig Atranorinsäure. Mit Alkohol erhitzt gibt Atranorin den Methylester der β-Orcincarbonsäure und Hämatommsäure-Äthylester. Der β-Orcincarbonsäuremethylester ist identisch mit der Atrarsäure von Paternò, dem Physcianin und Ceratophyllin Hesses. Die Hämatommsäure ist durch nachstehende Strukturformel definiert:

· O — CH₂; CH₃ ·, OH ·, · O, · COOH (Ring) ; Atranol: · OH; CH₃ ·, OH ·, · OH (Ring) ; β-Orcincarbonsäuremethylester: · OH; · CH₃, · OH, H₃C ·, · COO·CH₃ (Ring)

Wenn Atranorin mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt wird, entstehen β-Orcincarbonsäure-Methylester, CO_2 und Atranol, $C_7H_8O_3$, synonym mit Physciol von Hesse. Mit Barytlauge erhitzt liefert Atranorin Atranol, β-Orcin, Methylalkohol und CO_2. Bei trockenem Erhitzen soll nach Heyl und Kneip (**3**) ein Mikrosublimat von Atranorinsäure erhalten werden. Atranol wird von Hesse für ein Methyltrioxybenzol gehalten. Die Gesamtformel von Atranorin würde sich in der folgenden Weise auflösen lassen:

$$C_6H(CH_3)_2 \cdot OH \cdot O \cdot COO \cdot CH_3$$
$$|$$
$$C_8H_7O_2 \cdot CO \quad \text{(Hesse).}$$
$$|\qquad\quad |$$
$$O \text{———————}$$

Handelte es sich aber (wie zu vermuten ist) um ein Paradepsid von β-Orcincarbonsäure und Hämatommsäure, so würde das Schema

O ——————— CO; (Ring) · CH₃, · OH, H₃C ·, COO · CH₃; O · (Ring) · OH, · CH₃, O, CH₂

für Atranorin zu gelten haben.

Barbatinsäure $C_{19}H_{20}O_7$, identisch mit Rhizonsäure, kommt verbreitet bei verschiedenen Usneen vor, in Alectoria ochroleuca, Formen von Rhizocarpon geographicum; bei Usnea schon durch Stenhouse und Groves (**4**) beobachtet. Sie gibt keine Gelbfärbung mit KOH und liefert

---

1) Zopf, Lieb. Ann., *295*, 313; *340*, 276 (1905); *346*, 82 (1906); *352*, 1 (1907). Hesse, Journ. prakt. Chem., *70*, 449 (1904); *73*, 113 (1906); *76*, 1 (1907); *83*, 22 (1910); Biochem. Handlex. (Abderhalden), *7*, 59. — **2**) Zopf, l. c. Hesse, Journ. prakt. Chem., *57*, 293 (1898). — **3**) G. Heyl u. P. Kneip, Apoth.-Ztg., *29*, 564 (1914). — **4**) J. Stenhouse u. Groves, Lieb. Ann., *203*, 285 (1880); Ber. chem. Ges., *14*, 1719 (1881). Ferner Hesse, Ebenda, *31*, 663; Journ. prakt. Chem., *58*, 465 (1898); *57*, 238 (1898); *65*, 539 (1902); *68*, 12 (1903); *73*, 129 (1906); *76*, 1 (1907). Zopf, Lieb. Ann., *306*, 298 (1899); *324*, 60 (1902). Schulte, Dissert. Leipzig 1904.

violette Eisenreaktion. Die Spaltungsreaktionen liefern klare Anhaltspunkte für die Auffassung der Konstitution. Mit JH erhitzt bildet Barbatinsäure β-Orcin, CO_2 und JCH_3. Mit Barytlauge jedoch CO_2, β-Orcin und Rhizoninsäure, welche den Methylester der β-Orcincarbonsäure darstellt (**1**): $C_{10}H_{12}O_4$ oder $CO_2H \cdot C_6H(CH_3)_2(OCH_3)(OH)$ [1, 3 6 2 4]. Daraus folgt, daß wir voraussichtlich die Barbatinsäure als Paradepsid von β-Orcincarbonsäure und Rhizoninsäure anzusehen haben:

O———CO

$CH_3 \cdot$ | | $CH_3 \cdot$ | | $\cdot OCH_3$ (HESSE)

$OH \cdot$ | | $\cdot CH_3$ | | $\cdot CH_3$

COOH OH

Außerdem hat HESSE (**2**) in afrikanischer Usnea longissima Ach. Dirhizoninsäure $C_{20}H_{22}O_7$, das Didepsid der Rhizoninsäure nachgewiesen, dem wir wohl die dem Atranorin und der Barbatinsäure entsprechende

O———CO

$CH_3 \cdot$ | | $CH_3 \cdot$ | | $\cdot OCH_3$

Struktur einer Methylbarbatinsäure

$OCH_3 \cdot$ | | $\cdot CH_3$ | | $\cdot CH_3$

COOH OH

geben dürfen. Dirhizoninsäure wird von Barytlauge schwerer angegriffen als Barbatinsäure. Ihre Eisenreaktion ist blau.

Schließlich gehört noch zur Atranoringruppe die der Dirhizoninsäure isomere Coccellsäure, welche durch HESSE und ZOPF in einer Reihe von Cladonien, darunter coccifera und macilenta, nachgewiesen worden ist (**3**). Ihre Spaltung mit JH ergibt CO_2, Jodmethyl, β-Orcin und Coccellinsäure $C_{10}H_{12}O_4$. Mit Barytlauge entstehen Rhizoninsäure und Coccellinsäure. Letztere scheint nach HESSE bei der trockenen Destillation Mesorcin zu geben:

$\cdot CH_3$

| | $\cdot OH$

$CH_3 \cdot$ | | $\cdot CH_3$

$\cdot OH$

Die Konstitution der Coccellinsäure bedarf jedoch noch der Sicherstellung. Jedenfalls dürfte aber die Coccellsäure als Paradepsid der Rhizoninsäure und Coccellinsäure aufzufassen sein. Die von ZOPF in die gleiche Gruppe gerechnete Divaricatsäure leitet sich nicht von β-Orcincarbonsäure ab, sondern liefert Orcin als Spaltungsprodukt.

ZOPFS Gruppe der Thamnolsäure.

Diese sehr zahlreichen Flechtenstoffe bieten kein erfreuliches Bild durch ihre Verschiedenartigkeit, und sind recht wenig näher bekannt.

---

1) Synthese: A. SONN, Ber. chem. Ges., *49*, 2589 (1916). — **2**) HESSE, Journ. prakt. Chem., *58*, 531 (1898); *73*, 120 (1906). — **3**) ZOPF, Lieb. Ann., *300*, 330 (1898); *327*, 339 (1902); Flechtenstoffe, p. 245. HESSE, Lieb. Ann., *284*, 175 (1895); Journ. prakt. Chem., *57*, 274 (1898); *62*, 447 (1900); *83*, 22 (1910).

Die typischen Cladoniastoffe voranstellend, wäre die Thamnolsäure $C_{19}H_{15}O_{10}(OCH_3)$, aus Thamnolia vermicularis, Cladonia uncialis, strepsilis, fimbriata u. a. zu erwähnen (**1**). Sie gibt Gelbfärbung mit KOH, mit KOH und Chloroform erwärmt Homofluoresceinreaktion und dunkelrotbraune Eisenreaktion. Mit Barytlauge wird sie gespalten in CO_2, Methylalkohol und Thamnolinsäure $C_{16}H_{20}O_7$. Auch die Squamatsäure, $C_{18}H_{17}O_8(OCH_3)$, ein typisches Cladonienprodukt aus Clad. squamosa und einigen anderen Arten (**2**), gibt positive Homofluoresceinreaktion. Ihre Lösung in KOH ist anfangs farblos, wird aber nach einiger Zeit tiefrot. Die von HESSE (**3**) aus Cladonia uncinata angegebene Uncinatsäure hat die Zusammensetzung $C_{23}H_{28}O_9$ und gibt purpurrote Eisenreaktion. Aus Clad. cervicornis Ach., einer Form der verticillata, gewann ZOPF die rostbraune amorphe Cervicornsäure und das Cervicornin (**4**). Cladonia chlorophaea Floerk. lieferte ZOPF (**5**) die Chlorophaeasäure, deren Eisenreaktion violett ist.

Von Stoffen aus Ramalinen seien angeführt die Obtusatsäure und die Ramalinellsäure, von ZOPF (**6**) aus Ram. obtusata dargestellt, sowie das Landroensin aus der Ramalina landroensis Zopf (**6**). Die Cuspidatsäure aus Ramalina cuspidata Nyl. hat nach HESSE (**7**) die Formel $C_{16}H_{20}O_{10}$. Hirtellsäure $C_{19}H_{18}O_{10}$ ist enthalten in Usnea hirta, florida und dasypoga, sowie in Parmelia obscurata (Ach.) nach ZOPF (**8**). Cetraria aculeata var. stuppea lieferte HESSE (**9**) die Stuppeasäure, die var. acanthella das Acanthellin $C_{18}H_3O_5$. Diffusinsäure oder Diffusin von der Formel $C_{25}H_{30}O_8$ oder $C_{31}H_{38}O_{10}$ ist ein durch ZOPF (**10**) aus Cetraria (Platysma) diffusa, Parmelia sorediata Ach. und Lecidea mollis (Wahlb.) isolierter Stoff.

Parmelia-Arten führen eine ganze Reihe hierher gerechneter wenig bekannter Säuren. Die Menegazziasäure aus Parm. pertusa fand ZOPF (**11**) auf. Imbricarsäure, durch ZOPF (**12**) aus Parm. perlata und locarnensis gewonnen, gibt die Homofluoresceinreaktion. Usnetinsäure von HESSE (**13**), identisch mit Stereocaulsäure von ZOPF, ist $C_{23}H_{23}O_7(OCH_3)$; dargestellt wurde sie aus südamerikanischer Usnea barbata, aus Stereocaulon alpinum und pileatum, Parmelia saxatilis und aleurites, Lecanora badia; vielleicht auch in Lepraria chlorina. Sie spaltet bei Barytbehandlung Usnetol $C_{22}H_{28}O_7$ ab. Die Lobarsäure $C_{24}H_{24}O_7$ aus Parmelia saxatilis ist ein Lacton der Usnetinsäure. Sie gibt blauviolette Eisenreaktion, keine Färbung mit Chlorkalk. In Ätzlauge löst sie sich leicht unter Bildung von Usnetinsäure (**14**). Evernursäure $C_{24}H_{26}O_9$, aus Parmelia furfuracea (L.), physodes (L.) und pertusa (Schrk.) (**15**), gibt violette Eisenreaktion, schwach

---

1) ZOPF, Hedwigia, *32*, 66 (1892); Lieb. Ann., *324*, 71 (1902); *327*, 335 (1903). HESSE, Journ. prakt. Chem., *58*, 465 (1898); *62*, 441 (1900); *63*, 536 (1901); *83*, 22 (1910). — **2**) HESSE, Ebenda, *62*, 450 (1900); *70*, 452 (1904). ZOPF, Lieb. Ann., *324*, 72 (1902); Flechtenstoffe, p. 260; Lieb. Ann., *352*, 1 (1907); Ber. bot. Ges., *26*, 51 (1907). HESSE, Journ. prakt. Chem., *83*, 22 (1910). — **3**) HESSE, Ebenda, *62*, 449 (1900). — **4**) ZOPF, Ber. bot. Ges., *26*, 51; Lieb. Ann., *352* 1 (1907). — **5**) ZOPF, Ebenda, p. 38 (1907). — **6**) ZOPF, Ebenda, p. 1. — **7**) HESSE, Journ. prakt. Chem., *62*, 440 (1900). — **8**) ZOPF, Lieb. Ann., *327*, 352 (1903); *336*, 79 (1904). — **9**) HESSE, Journ. prakt. Chem., *83*, 22 (1910). — **10**) ZOPF, Lieb. Ann., *306*, 313 (1899); *313*, 333 (1900); *327*, 321 (1903); *340*, 276 (1905). — **11**) ZOPF, Flechtenstoffe, p. 294 (1907). — **12**) ZOPF, Lieb. Ann., *317*, 130 (1901); *321*, 58 (1902). — **13**) HESSE, Ber. chem. Ges., *10*, 1324 (1877); Journ. prakt. Chem., *62*, 444 (1900); *68*, 66 (1913); *83*, 22 (1910). ZOPF, Lieb. Ann., *288*, 57 (1895); *295*, 273 (1897); *306*, 301 (1899); *317*, 133 (1901). — **14**) KNOP, Chem. Zentr. (1872), p. 172. HESSE, Journ. prakt. Chem., *64*, 110 (1901); *68*, 42 (1903); Ebenda, *94*, 227 (1916). ZOPF, Lieb. Ann., *300*, 322 (1898). — **15**) HESSE, Journ. prakt. Chem., *63*, 534 (1901); *68*, 19 (1903); *76*, 19 (1907); *76*, 23 (1907).

gelbe Färbung mit Chlorkalk, liefert kein Orcin oder β-Orcin; Barytlauge spaltet CO_2 ab unter Bildung von Evernurol $C_{23}H_{26}O_7$. Das Everniol von ZOPF (1) ist vielleicht mit Evernursäure identisch. Die Isidsäure von ZOPF (2) aus Parmel. furfuracea f. isidiophora und die Physodylsäure, welche HESSE (3) aus küstenländischer Parm. furfuracea gewann, sind identisch; die Zusammensetzung ist $C_{23}H_{26}O_8$; die Säure gibt blaugrüne Eisenreaktion, und spaltet sich, mit Barytlauge gekocht, in CO_2 und Physodol $C_{22}H_{26}O_6$. Physodinsäure $C_{27}H_{38}O_8$ (oder $C_{17}H_{24}O_5$) von HESSE und RAVE (4) aus Parmelia physodes angegeben. Inkonstant findet sich in derselben Flechte die Physodsäure $C_{23}H_{24}O_7$ von HESSE (5), welche nach RAVE vielleicht mit der nachfolgenden Säure identisch ist. Farinacinsäure bildet in Parm. farinacea nach ZOPF (6) 4,5% des Materials, ist jedenfalls der Physodsäure sehr ähnlich. Ihre Zusammensetzung ist $C_{26}H_{32}O_8$, sie gibt violette Eisenreaktion, sonst keine positiven Reaktionsmerkmale. Das Physol $C_{23}H_{26}O_6$ aus Parm. physodes steht vielleicht nach HESSE (7) zur Physodsäure in chemischer Beziehung. Physodin $C_{20}H_{22}O_{15}$ von GERDING (8) aus Parm. physodes angegeben, färbt sich beim Erhitzen zum Schmelzpunkt rot. Parm. glomellifera Nyl. enthält nach ZOPF (9) Glomellifersäure, $C_{19}H_{22}O_6$ und Glomellsäure. Beide geben violette Eisenreaktion und positive Homofluoresceinprobe. Coccinsäure, $C_{21}H_{16}O_{10}$. ist von HESSE (10) für Formen des Haematomma coccineum angegeben. Die Lecanorolsäure oder Lecanorol, nach HESSE $C_{27}H_{30}O_9$, nach ZOPF $C_{27}H_{34}O_8$, wird in Lecanora atra, grumosa und sulphurea gefunden. Sie reduziert Silberlösung, gibt violette Eisenreaktion, keine Homofluoresceinprobe, keine Gelbfärbung mit Laugen (11).

Confluentin, $C_{26}H_{36}O_8$ oder $C_{37}H_{50}O_{10}$, von ZOPF (12) aus Lecidea confluens gewonnen, sowie Lecidol HESSE (13) aus Lecidea cinereoatra Ach. sind wenig untersucht. Die letztgenannte Lecidea-Art lieferte HESSE (14) außerdem Lecidsäure $C_{23}H_{27}O_5 \cdot OCH_3$, welche topasbraune Färbung mit Eisensalz und keine Reaktion mit KOH oder Chlorkalk gibt.

Die Sphärophorsäure aus Sphaerophorus fragilis und coralloides ist mit Ventosarsäure ZOPF identisch (15). Sie färbt sich beim Erwärmen mit KOH rot, gibt aber keine Homofluoresceinprobe; die Eisenreaktion ist violett. Das Sphärophorin von ZOPF (15) aus der gleichen Flechte hat die Formel $C_{28}H_{34}O_8$ und gibt positive Homofluoresceinprobe. Cyphelium tigillare (Pers.) enthält nach HESSE (16) die Acolsäure. Variolarsäure, identisch mit Ochrolechiasäure, $C_{22}H_{14}O_9$, findet sich in Pertusaria lactea Nyl. und Ochrolechia parella (17). Ferner ist in der Literatur ein Variolarin aus Pertusaria dealbata von ROBIQUET (18) erwähnt. Pertusaria corallina (L.) führt nach HESSE (19) die Ocellatsäure $C_{20}H_{15}O_{11} \cdot OCH_3$.

1) ZOPF, Lieb. Ann., *297*, 271 (1897). — 2) ZOPF, Flechtenstoffe, p. 203 (1907). — 3) HESSE, Journ. prakt. Chem., *76*, 14 (1907). — 4) HESSE, Biochem. Handlex., VII, p. 95. RAVE, Dissert. Münster (1908), p. 42. — 5) HESSE, Journ. prakt. Chem., *57*, 416 (1898); *76*, 22 (1907). — 6) ZOPF, Lieb. Ann., *352*, 42 (1907). HESSE, Journ. prakt. Chem., *76*, 1 (1907); *83*, 22 (1910). — 7) HESSE, Ebenda, *57*, 415 (1898). — 8) GERDING, Chem. Zentr. (1856), p. 684. — 9) ZOPF, Lieb. Ann., *306*, 282 (1899); *321*, 250 (1902). — 10) HESSE, Journ. prakt. Chem., *65*, 558 (1902); *73*, 160; *76*, 51 (1907). — 11) PATERNÒ u. CROSA, Acc. Linc. Roma (5), *3*, 219 (1894). ZOPF, Lieb. Ann. *295*, 257 (1897). — 12) ZOPF, Ebenda, *306*, 307 (1899); *321*, 37 (1902). — 13) HESSE, Journ. prakt. Chem., *58*, 510 (1898). — 14) HESSE, Ebenda, p. 508 (1898). — 15) ZOPF, Lieb. Ann., *295*, 254 (1897); *300*, 341 (1898); *340*, 278 (1905). — 16) HESSE, Journ. prakt. Chem., *62*, 343 (1900). — 17) ZOPF, Lieb. Ann., *321*, 42 (1902). HESSE, Journ. prakt. Chem., *65*, 561 (1902); *73*, 157 (1905). — 18) ROBIQUET, Ann. Chim. et Phys. (2), *42*, 236. — 19) HESSE, Journ. prakt. Chem., *63*, 551 (1901).

Aus Pertusaria amara Ach. erhielt ZOPF (1) Pikrolicheninsäure oder Pikrolichenin $C_{17}H_{20}O_5$, die Kalilösung beim Erwärmen rot färbt. Sie ist verschieden von der einst von VOGEL und WUTH (2) beschriebenen Substanz. HESSE fand wenig Pikrolichenin auch in Pertusaria communis var. variolosa von Buchenrinden.

Lepraria latebrarum lieferte HESSE (3) das Latebrid und die Leprariasäure $C_{16}H_{14}O_5(COOCH_3)COOH$ oder Leprarin. Letztere gibt eine rotbraune Reaktion mit Eisensalzen, das erstere eine blaue. Leprariasäure färbt sich mit jodhaltigem Jodwasserstoff blau.

Eine Anzahl von Flechtenstoffen versuchte auch ZOPF nicht weiter einzureihen. Davon nennen wir die Pannarsäure $C_9H_8O_4$, von HESSE (4) aus Pannaria lanuginosa Ach. gewonnen, welche einen blauen Niederschlag mit Schwefelsäure erzeugt, blaue Eisenreaktion, sowie Gelbfärbung mit KOH gibt und Silberlösung reduziert. Beim Erhitzen im CO_2-Strom spaltet Pannarsäure CO_2 ab und liefert Pannarol $C_8H_8O_2$. Die Pulverarsäure aus Lepraria farinosa Ach. ist nach HESSE (5) nicht identisch mit Pannarsäure. Die Porphyrilsäure, aus Haematomma porphyrium und coccineum zu 0,1% erhalten (6), gibt blaue Eisenreaktion, olivgrüne Färbung mit Chlorkalk, Gelbfärbung mit Ätzbaryt. Aus Cladonien wurden noch folgende Stoffe gewonnen: Cladestin aus Clad. destrista von HESSE (7); Coenomycin in den Podetien der Clad. Floerkeana und amauracea von ZOPF (8) gefunden, und Strepsilin aus Clad. strepsilis Ach. von ZOPF (9), das olivgrüne Färbung mit Chlorkalk gibt. Cladonia fimbriata f. nemoxyna lieferte ZOPF (10) die Nemoxynsäure. Cladonin, $C_{30}H_{48}O_5$, von HESSE (11) aus Cladon. crispata var. gracilescens und aus Cl. papillaria angegeben, gibt keine Fe-Reaktion; konzentrierte H_2SO_4 färbt rotbraun; kryptokrystallin. Fällung aus Aceton. Ferner: Cornicularin $C_{28}H_{44}O_5$ von HESSE (12) aus Cetraria (Cornicularia) aculeata var. stuppea Fw. und Cladonia condensata, gibt in reinem Zustand keine Eisenreaktion; Terrestrin aus Cetraria juniperina f. terrestris von HESSE (13); Conspersasäure $C_{20}H_{16}O_{10}$ aus Parmelia conspersa (Ehrh.) von HESSE (14); Articulatsäure $C_{18}H_{16}O_{10}$ aus Usnea articulata var. intestiniformis Nyl.; HESSE (15). Aus Pertusaria rupestris DC. erhielt HESSE (16) das Areolatin $C_{11}H_7O_6 \cdot OCH_3$, welches wohl eine Oxalylverbindung darstellt, und Areolin, beide ohne Säurecharakter. In HESSEs letzter Mitteilung (17) werden noch angegeben: Nivalsäure, aus Cetraria nivalis, $C_{20}H_{26}O_6$, amorph, dunkelbraunrote Eisenreaktion; und Cetrarinin aus Cetraria islandica, $C_{28}H_{48}O_4$, krystallinisch, F 228°, keine Eisenfärbung.

Krystallographisch-optische Angaben über verschiedene Flechtensäuren findet man bei KAPPEN (18).

1) ZOPF, Lieb. Ann., *313*, 335 (1900); *321*, 38 (1902). — 2) VOGEL u. WUTH, Neu. Jahrb. Pharm., *8*, 201 (1855). — 3) Latebrid: HESSE, Journ. prakt. Chem., *58*, 544 (1898). Leprariasäure: ZOPF, Lieb. Ann., *295*, 290 (1897); *297*, 310 (1897); *313*, 318 (1900). HESSE, Journ. prakt. Chem., *68*, 69 (1903). — 4) HESSE, Ebenda, *63*, 541 (1901); *68*, 58 (1903). — 5) Pulverarsäure: HESSE, Ebenda, *58*, 546 (1898). — 6) ZOPF, Lieb. Ann., *346*, 82 (1906) HESSE, l. c. — 7) HESSE, Journ. prakt. Chem., *70*, 452 (1904); *83*, 32 (1910). — 8) ZOPF, Ber. bot. Ges., *26*, 51 (1905). — 9) ZOPF, Lieb. Ann., *327*, 332 (1903). — 10) ZOPF, Chem. Zentr. (1908), I, p. 2183. — 11) HESSE, Journ. prakt. Chem., *92*, 425 (1915). — 12) HESSE, Ebenda, *83*, 22 (1910); *92*, 425 (1915). — 13) HESSE, Ebenda, 1910. — 14) HESSE, Ebenda, *57*, 435; *68*, 40 (1903); *73*, 113 (1906); *83*, 22 (1910). — 15) HESSE, Ebenda, *76*, 6 (1907). — 16) HESSE, Ebenda, *68*, 59 (1903). — 17) HESSE, Ebenda, *94*, 227 (1916). — 18) H. KAPPEN, Ztsch. Krystallograph., *37*, 151 (1903).

Die schwarzen Farbstoffe der Gehäuse vieler Pyrenolichenen, wie die im Hymenium von Biatora fusca vorkommenden Körnchen, stimmen in ihren Eigenschaften nach SENFT (1) im wesentlichen mit den Phytomelanen höherer Pflanzen (Compositenfruchtschale) überein. Die gefärbten Hyphen besitzen weniger quellbare Membranen.

Gallertflechten besitzen nach ZOPF (2) überhaupt keine Flechtensäuren.

Der käufliche Lackmus, den man durch längere ammoniakalische Gärung aus verschiedenen Flechten, in Holland besonders Ochrolechia tartarea, sonst aus Roccella-Arten, darzustellen scheint, ist als ein Produkt tiefgreifender Veränderungen bei den vom Orcin, vielleicht auch β-Orcin, abstammenden Flechtenstoffen anzusehen. Über die bei der Lackmusgärung beteiligten Mikroben vgl. die Angaben bei BEIJERINCK (3). Angeblich (4) gelingt es aus Orcin selbst durch Digestion mit Ammoniak bei höherer Temperatur Lackmus darzustellen. Auch fand MITCHELL (5) im käuflichen Lackmus Orcein auf. Den Hauptbestandteil des Lackmus bildet das von KANE (6) aufgefundene Azolitmin $C_7H_7NO_4$. Unlöslich in Wasser sind die Begleitfarbstoffe Spaniolitmin, Erythrolitmin und Erythrolein (7). HENRICH und MEYER (8) haben auf die Analogien zwischen Lackmusfarbstoff und Oxydationsprodukten des Amidoresorcins aufmerksam gemacht. Der von TAUB und HOCK (9) durch Schmelzen von Resorcin mit Natriumnitrit dargestellte ausgezeichnete Indicator „Lackmoid" hat aber mit Lackmus nichts zu tun.

Bezüglich der von ZAHLBRUCKNER im Thallus von Physma dalmaticum aufgefundenen Inhaltskörper ist nach SENFT (10) zu vermuten, daß sie aus Vergallertung der Hyphenmembranen entstehen.

Sechsundsechzigstes Kapitel: Gelbe und rote Farbstoffe aus der Flavon- und Anthracengruppe.

§ 1.

Pflanzliche Stoffwechselprodukte aus den Gruppen der Flavon- und Xanthonderivate.

Die Flavon- und Xanthonderivate treten weit verbreitet im pflanzlichen Stoffwechsel auf, und bilden eine chemisch wie physiologisch sehr gut abgegrenzte Klasse von Substanzen. Sie haben den Charakter von Farbstoffen (11), sind gewöhnlich gelb gefärbt, und besitzen meist eine

---

1) E. SENFT, Verh. Naturforsch.Ges. (1913), II, *1*, 473; Ztsch. allg. österr. Apoth.-Ver., *51*, 612 (1913). — **2)** ZOPF, Lieb. Ann., *317*, 110 (1901). — **3)** BEIJERINCK, Fol. microbiol., *2*, 185 (1914). — **4)** DE LUYNES, Jahresber. Chem. (1864), p. 551. — **5)** MITCHELL, Arch. Pharm., *212*, 364 (1878). BROWN, Pharm. Journ. (4), *2*, 181 (1896). — **6)** R. KANE, Lieb. Ann., *39*, 25 (1841); Ann. Chim. et Phys. (3), *2*, 1 u. 129 (1841). Über den ähnlichen Farbstoff aus der Euphorbiacee Chrozophora tinctoria: N. JOLY, Ann. Chim. et Phys. (3), *6*, 111 (1842). — **7)** Weiteres bei P. SCHEITZ, Ztsch. analyt. Chem., *49*, 736 (1910). Indigotin, das WARTHA, Ber. chem. Ges., *9*, 217 (1876), für Lackmus angab, fehlt nach MITCHELL. — **8)** F. HENRICH u. MEYER, Chem. Zentr. (1903), I, 25. HENRICH u. K. DORSCHKY, Ber. chem. Ges., *37*, 1416 (1904). — **9)** M. C. TRAUB u. C. HOCK, Ebenda, *17*, 2615 (1884). — **10)** E. SENFT, Sitz.ber. Wien. Ak., *116*, I. 429 (1907). — **11)** Spektralanalyt. Verhalten: G. OTTENBERG, Dissert. Bern 1904. Vgl. ferner R. S. CURTISS, Journ. Amer. Chem. Soc., *32*, 795 (1910).

Molekularformel mit 15 C-Atomen. In der Kalischmelze liefern sie, wie bereits die älteren Untersuchungen von HLASIWETZ ergaben, in der Regel Phloroglucin und Protocatechusäure.

Eine erschöpfende Kenntnis von der chemischen Natur der Flavonderivate vermittelten vor allem die Arbeiten von KOSTANECKI und dessen Schule. Die zugrundeliegende Kohlenstoffgruppierung ergibt sich aus einer Kondensation von Benzaldehyd mit Acetophenon, welche besonders mit den Oxyderivaten dieser Stoffe gut ausführbar ist.

Man gelangt so zum Benzalacetophenon:

COH— CH$_3$ CO → CH— CH CO $+ H_2O$

Acetophenon + Benzaldehyd Benzalacetophenon

KOSTANECKI und TAMBOR (1) schlugen vor, diese wichtige Gruppierung, welche vielen aromatischen Pflanzenstoffen zugrundeliegt, mit dem Namen Chalkon zu bezeichnen. Die Flavonstoffe sind nun Derivate des Chalkons, die man aus Benzal-Orthooxyacetophenon durch Ringschluß erhält:

OH CH— CH CO → O C— CH CO (1, 2, 3, 4; 1′, 2′, 3′, 4′, 5′, 6′)

Benzal-o-oxyacetophenon Flavon

In zwei Beispielen ist der Übergang von Chalkonderivaten in Flavonderivate im pflanzlichen Stoffwechsel bekannt: der gelbe Farbstoff in den Blüten von Butea frondosa, das Butein, hat Oxychalkonstruktur und geht durch Ringschluß in Butin über, welches gleichzeitig in den Buteablüten sich findet; und ähnlich steht das Hesperetin als Oxychalkon zum Methylluteolin in Beziehung (2).

OH— OH CH— OH OH CH CO → OH— O CH— OH OH CH$_2$ CO

Butein Butin

1) KOSTANECKI u. TAMBOR, Ber. chem. Ges., *32*, 1932 (1899). Über Chalkone auch E. BARGELLINI u. L. BINI, Gazz. chim. ital., *41*, II, 435 (1911). BARGELLINI u. MONTI, Ebenda, *44*, II, 25 (1914); Ebenda 421 u. 520; Accad. Lincei (5), *23*, II, 135 (1914). J. TAMBOR, Ber. chem. Ges., *49*, 1704 (1916); Helv. chim. act, *2*, 101 (1919). OESTERLE u. KUENY, Arch. Pharm., *253*, 383 (1915). Weitere Synthesen des Flavons z. B. S. RUHEMANN, Ber. chem. Ges., *46*, 2188 (1913). H. SIMONIS u. P. REMMERT, Ebenda, *47*, 2229 (1914). JACOBSON, u. GHOSH, Journ. Chem. Soc., *107*, 424 (1915); Ebenda, 959, 1051; *109*, 105 (1916). AUWERS, Ber. chem. Ges, *49*, 809 (1916). PERKIN u. WATSON, Journ. Chem. Soc., *107*, 198 (1915). Übersicht: OESTERLE, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., 1912, Nr. 9—10. HOROWITZ, Biochem. Bull., *4*, 161 (1915). — 2) OESTERLE u. KUENY, Arch. Pharm., *253*, 383 (1915).

HO– OH CH– OH –OCH$_3$ CH OH CO → OH– O C– OH –OCH$_3$ CH OH CO

Hesperetin Methylluteolin

Den in Flavon- und Xanthonstoffen angenommenen Doppelring

Pheno-γ-Pyron (O, CH, CH, CO) haben BLOCH und KOSTANECKI (1) als Chromon bezeichnet. Der sauerstoffhaltige γ-Pyronring, welcher als Anhydrid eines Diolefino-Dioxyketons aufgefaßt wird: $\mathrm{CO}<\begin{smallmatrix}\mathrm{CH}=\mathrm{CH}\\ \mathrm{CH}=\mathrm{CH}\end{smallmatrix}>\mathrm{O}$ wird im Pflanzenorganismus häufig gebildet, so in der Chelidonsäure und Mekonsäure.

In den Flavonderivaten steht der Chromonring mit dem zweiten Benzolring nur an einer Stelle in Verbindung. Tritt diese Verbindung an zwei Stellen des Pyronringes ein: (O, CO), so erhalten wir das Dibenzopyron oder Xanthon.

Die Xanthonderivate treten in ihrer physiologischen Bedeutung weit hinter die Flavongruppe zurück. Am besten gekannt ist von ihnen die Euxanthinsäure, welche im Kuh- oder Kaninchenharn nach Verfütterung von Mangoblättern auftritt (Puree oder Indischgelb des Handels) (2) und die eine Glucuronverbindung des 2,8-Dioxyxanthons oder Euxanthons darstellt. Außerdem enthält das Puree freies Euxanthon. Die Konstitution ($C_{13}H_8O_4$) des Euxanthons (O, OH, OH, CO) ist durch die Synthese von ULLMANN und PANCHAUD (3) definitiv bewiesen. Die gelbe Farbe hängt, wie HERZIG (4) zeigte, mit der chinoiden Struktur zusammen. In

---

1) M. BLOCH u. KOSTANECKI, Ber. chem. Ges., *33*, I, 471 (1900). — 2) Über Puree: STENHOUSE, Lieb. Ann., *51*, 423 (1844). ERDMANN, Journ. prakt. Chem., *33*, 190 (1844). C. GRAEBE, Lieb. Ann., 254, 265 (1889). W. WIECHOWSKI, Lotos (1908), p. 61. — 3) F. ULLMANN u. L. PANCHAUD, Lieb. Ann., *350*, 108 (1906). SCHERPENBERG, Chem. Weekbl., *16*, 1146 (1919). — 4) J. HERZIG u. K. KLIMOSCH, Monatsh. Chem., *30*, 527 (1909); Ber. chem. Ges., *41*, 3894 (1908). E. ZERNER u.

den Blättern der Rinde der Mangifera indica ist Euxanthon selbst nicht enthalten, wohl aber, wie BOORSMA und WIECHOWSKI (1) fast gleichzeitig nachgewiesen haben, ein gelber Farbstoff, Euxanthogen genannt, krystallisierbar, von der Formel $C_{19}H_{18}O_{11}$, F = 273—280°, der den Charakter einer mehrfach hydroxylierten zweibasischen Säure hat.

Von den pflanzlichen Xanthonkörpern ist das Gentisin, welches schon HENRY und CAVENTOU (2) im Rhizom der Gentiana lutea auffanden, und mit dem sich später besonders HLASIWETZ und HABERMANN (3) befaßten, gut untersucht. Es gibt in der Kalischmelze Phloroglucin, Essigsäure und Dioxybenzoesäure oder Gentisinsäure. KENNEDY und LLOYD (4) gaben das Gentisin auch von der Wurzel von Frasera Walteri an; jedoch konnte TUNMANN (5) in Frasera carolinensis kein Gentisin nachweisen, sondern zwei davon verschiedene gelbe Flavonderivate. Gentisin ist Gentisein-Methyläther: $C_{13}H_{17}O_4 \cdot OCH_3$. Das Gentisein aber ist, wie die gelungene Synthese durch KOSTANECKI und TAMBOR (6) gezeigt hat, identisch mit 1,3,7-Trioxyxanthon:

O / OH / OH / CO OH   Gentisin ist vielleicht: O / OH / CH_3O / CO OH

Isomer mit Gentisin ist das von G. TANRET (7) aus frischer Gentianawurzel isolierte Gentienin $C_{14}H_{10}O_5$, welches in Xylosebindung als Gentiin natürlich vorkommt. Es bildet Krystalle von F = 225°. Der von MOLISCH (8) als Gentiolutein bezeichnete Stoff aus den Blättern der Gentiana germanica wurde noch nicht chemisch untersucht; er ist durch Mikrosublimation in gelben Krystallen zu erhalten.

Die Flavonderivate sind ungemein verbreitet und sehr mannigfaltig im pflanzlichen Stoffwechsel entwickelt. Es handelt sich meist um Glucoside oder Rhamnoside, als deren Paarling Flavonkörper auftreten. Diese Stoffe finden sich im Zellsaft gelöst, oft in hoher Konzentration, so daß man schöne Krystallisationen innerhalb der Zelle durch bestimmte Reagentien erzeugen kann. Alle parenchymatischen Gewebe von Blättern, Blüten, Früchten, Rinden können Sitz von Flavonkörpern sein, selbst im Holz kommen sie vor. Im älteren Holze, dessen Elemente sämtlich plasmaleer sind, imbibieren diese Stoffe die Zellmembranen und sind leicht extrahierbar. Wie bei Gerbstoffen und Alkaloiden, so fällt auch bei Flavonkörpern die Häufigkeit der Lokalisation in der Epidermis

---

C. v. LÖTI, Monatsh. Chem., *34*, 981 (1913). J. HERZIG u. R. STANGER, Ebenda, *35*, 47 (1914). Vgl. auch R. FOSSE, Compt. rend., *143*, 749 (1906).

1) W. G. BOORSMA, Bull. Dep. Agric. Ind. Néerl, *16* (1908). W. WIECHOWSKI, Lotos (1908), p. 141. — 2) HENRY u. CAVENTOU, Journ. Pharm. (2), *7* (173). GUYOT, Thèse Genève, 1917. — 3) H. HLASIWETZ u. HABERMANN, Lieb. Ann., *175*, 62; *180*, 343 (1876); Ber. chem. Ges., *7*, 652 (1874). — 4) G. W. KENNEDY, Arch. Pharm., *208*, 382 (1876). J. U. LLOYD, Amer. Journ. Pharm., *52*, 71 (1880). Mikrosublimation zum Gentisinnachweis: O. TUNMANN, Gehes Bericht (1911), p. 155. — 5) O. TUNMANN, Apoth.-Ztg., 1916, Nr. 32—33. — 6) KOSTANECKI u. TAMBOR, Monatsh. Chem., *16*, 919 (1895); Chem. Zentr. (1891), II, 309. — 7) G. TANRET, Compt. rend., *141*, 207 u. 263 (1905). — 8) H. MOLISCH, Ber. bot. Ges., *35*, 653 (1917).

krautiger Teile auf. SHIBATA (1) hat diese Verhältnisse genauer studiert, und hervorgehoben, daß die Hochgebirgspflanzen besonders reich an diesen Substanzen sind, ebenso auch tropische Gewächse. Es liegt nahe, an eine Beziehung zur Absorption physiologisch schädlicher kurzwelliger Lichtstrahlen zu denken.

Sehr wichtige Beziehungen bestehen zwischen den roten und blauen anthocyanartigen Farbstoffen in Blüten und Blättern und den gelben Flavonderivaten. Daß bei der Reduktion von Flavonfarbstoffen anthocyanartige Lösungen entstehen, ist seit den Versuchen von HLASIWETZ und PFAUNDLER (2) über Quercetinreduktion bekannt. COMBES (3) hatte berichtet, daß ein gelbes Pigment aus Ampelopsis durch Reduktion Anthocyanin liefert, und daß man diesen Prozeß durch H_2O_2-Behandlung rückgängig machen könne. Hingegen hatte andererseits Miss WHELDALE (4) die Ansicht verfochten, daß sich der Übergang von Blütenflavonolen zu Anthocyaninen durch Vermittlung von Oxydasen vollziehe und NIERENSTEIN (5) glaubte gezeigt zu haben, daß sich aus Quercetin, Chrysin, Euxanthon chinoide Oxydationsprodukte gewinnen lassen, welche anthocyaninartige Eigenschaften besitzen.

Einwandfrei konnte aber erst WILLSTÄTTER (6) zeigen, daß man aus Quercetin Anthocyanin darstellen kann. Der Reduktionsprozeß liefert in stark saurer Lösung bei 0° Allocyanidinchlorid, bei 35° Cyanidinchlorid.

Quercetin ; Allocyanidin ;

Cyanidinchlorid

Die Anthocyanine sind somit Glucoside, deren Aglucon als Derivat eines Phenylbenzopyryliums anzusehen ist. Diese Auffassung ließ sich

1) K. SHIBATA, Bot. Mag. Tokyo. *29*, 118 u. 301 (1916); Internat. agr.techn. Rdsch., *8*, 121 (1917); Journ. Biol. Chem., *28*, 92 (1916). O. ROSENHEIM, Biochem. Journ., *12*, 283 (1918). — 2) HLASIWETZ u. PFAUNDLER, Sitz.ber. Wien. Ak., *50*, 6 (1864). K. BRUNNER, Ber. nat.med. Ver. Innsbruck, *36*, 23 (1917). SHIBATA, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 208 (1919). EVEREST, Proc. Roy. Soc. Lond., *90*, B, 251 (1918); Journ. of Genet., *4*, 361 (1915). — 3) R. COMBES, Compt. rend., *157*, 1002 u. 1454 (1913). — 4) WHELDALE, Proc. Cambridge Phil. Soc., *15*, 137 (1909); Proc. Roy. Soc., B, *79*, 288 (1907); *81*, 44 (1909); Journ. of Genetics, *1*, 133 (1911); Biochem. Journ., *7*, 87 (1913); *8*, 204 (1914); Progress. rei. bot., *3*, 457 (1910). — 5) NIERENSTEIN, Ber. chem. Ges., *44*, 3487 (1911); *45*, 499 (1912); *46*, 649 (1913). — 6) R. WILLSTÄTTER, Sitz.ber. Berlin. Ak., 1914, p. 402, 769 u. 886.

glänzend bestätigen durch die gelungene Synthese des Pelargonidins durch WILLSTÄTTER und ZECHMEISTER, ausgehend von Phloroglucinaldehyd und Methoxyessigsäure. In Zukunft werden sonach die Anthocyaninfarbstoffe ihren Platz im biochemischen System an dieser Stelle einzunehmen haben.

Ohne auf die Physiologie der Anthocyanine weiter einzugehen, die in Bd. I bis zum Jahre 1913 behandelt worden ist, sollen hier die wichtigsten Tatsachen der neuesten Phase der Anthocyaninforschung kurz eingefügt werden.

Nach WILLSTÄTTER (1) sind alle Anthocyanine glucosidischer Natur; ihre Aglucone werden als Anthocyanidine zu bezeichnen sein. Zum Nachweise freier Anthocyanidine dient die Probe mit Amylalkohol und verdünnter Schwefelsäure: das freigemachte Anthocyanidin geht quantitativ in die amylalkoholische Schichte über. Die verschiedenen Farbentöne kommen bei den Anthocyaninen sehr einfach zustande: als Oxoniumverbindung mit Säuren sind Anthocyanine rot, beim Neutralisieren schlägt die Farbe in Violett um, die Alkalisalze mancher Anthocyanine sind blau. Die oft rapide Entfärbung von Anthocyaninlösungen und von Blüten beruht auf Isomerisierung, welche der Umwandlung eines Triphenylmethanfarbstoffes in sein Carbinol entspricht (2). Die frühere Ansicht, daß bei der Entfärbung Reduktion unterläuft, hat sich nicht bestätigt. Alle Anthocyane geben beim Abbau als phenolisches Spaltungsprodukt Phloroglucin; sie können ferner die Oxoniumgruppe nicht im parachinoiden Zustand enthalten. Im Pyronkern kommt in allen Anthocyanidinen nachweislich außer dem ätherartigen Sauerstoff nur noch 1 O-Atom vor. Da das Cyanidin, welches im Anthocyanin der Kornblume, der Rose und vieler anderer Pflanzen vorkommt, als zweites Produkt Protocatechusäure liefert, so ist die oben gegebene Konstitution dafür anzunehmen.

Cyanidin $C_{15}H_{10}O_6$ ist isomer mit den später anzuführenden Luteolin, Kämpferol und Fisetin. Im Cyanin der Kornblume liegt es als Diglucosid vor, ebenso im Rosenblütenfarbstoff. Hingegen spaltet das Idaein der Preißelbeere neben Cyanidin 1 Mol. Galactose ab. Das Asterin aus Callistephus sinensis, $C_{21}H_{21}O_{11} \cdot Cl$. 1 ½ aq. ist ein Cyanidinmonoglucosid (3), ebenso das isomere Chrysanthemin der Sommeraster (4). Auch die Kirschenfarbstoffe Keracyanin und Prunicyanin sind Cyanidinglucoside, und zwar Glucorhamnoside des Cyanidins.

Aus den Blüten von Pelargonium zonale gewannen WILLSTÄTTER und BOLTON das Pelargonin $C_{27}H_{30}O_{15}$, das Diglucosid des Pelargonidins, dessen Chlorid der Formel $C_{15}H_{11}O_5Cl$ entspricht. Die Alkalispaltung von Pelargonidin ergibt Phloroglucin und p-Oxybenzoësäure. Hieraus folgt das Konstitutionsschema:

O · Cl
OH · · OH
· OH
· OH

1) R. WILLSTÄTTER, Lieb. Ann., *401*, 189 (1913); *408*, 1 (1914); Sitz.ber. Akad. Berlin XII, p. 402 (1914); Ber. chem. Ges., *47*. 2831 (1914). — 2) Vgl. auch TSWETT, Ber. bot. Ges., *32*, 61 (1914). L. v. PORTHEIM, Österr. bot. Ztsch. (1914), p. 428. — 3) WILLSTÄTTER u. BURDICK, Lieb. Ann., *412* (1916). BURDICK, Dissert. Basel 1915. — 4) WILLSTÄTTER u. BOLTON, Lieb. Ann., *412*, 113 (1916).

Die gelungene Synthese durch WILLSTÄTTER und ZECHMEISTER (1) hat diese Formel vollkommen bestätigt. Centaurea Cyanus enthielt in den roten Blütenvariationen statt Cyanin Pelargonin, ähnlich verhält sich Dahlia, die entweder Cyanin oder Pelargonin führt. Auch Pelargonium peltatum lieferte Pelargonin, eine Varietät von Pel. zonale jedoch wieder Cyanin. Das Callistephin der chinesischen Aster ist nach WILLSTÄTTER und BURDICK ein Pelargonidin-monoglucosid; das Salvianin aus rotblühenden Salbei-Arten ist ein Pelargonidin-diglucosid, welches anscheinend 2 Mol. eines Glucosederivates enthält: seine Hydrolyse liefert zunächst das Monoglucosid Pelargonenin, das dem Callistephin isomer ist. Weiter entstehen Pelargonidin, 2 Mol. Glucose und Malonsäure (2). Die Blüten von Delphinium Consolida lieferten das Delphinin, welches sich nicht in neutraler Lösung zu einer farblosen Pseudobase isomerisieren läßt. Delphinin: $C_{41}H_{38}O_{21}$ ist ein Diglucosid des Delphinidins; daneben entstehen 2 Mol. p-Oxybenzoësäure. Delphinidin ergibt bei der Alkalispaltung Phloroglucin und Gallussäure, seine wahrscheinliche Konstitution ist

O · Cl · OH

HO · · OH

· OH · OH

· OH

$C_{15}H_{11}O_7Cl$.

Das Violanin aus Viola tricolor ist ein Rhamnoglucosid von Delphinidin; seine Menge beträgt bis ein Drittel der Trockensubstanz von dunkelvioletten Stiefmütterchenblüten.

Das Paeonin aus Paeonia ist ein Diglucosid des Paeonidins, welches als Monomethylcyanidin erkannt wurde.

Der Weinfarbstoff, Oenin, ist Oenidin-monoglucosid: Oeninchlorid $C_{23}H_{25}O_{12}$ Cl; Oenidinchlorid $C_{17}H_{15}O_7Cl$.

Das Myrtillin der Heidelbeere, $C_{22}H_{23}O_{12}Cl$ als Chlorid, ist ein Monogalactosid von Myrtillidin, dessen Chlorid $C_{16}H_{13}O_7Cl$ ist. Myrtillidin und Oenidin unterscheiden sich durch eine Methylgruppe. Ersteres liefert bei der Alkalispaltung Gallussäure, Oenidin aber Methylgallussäure. Das Aglucon des Althaeins, des Farbstoffes in Althaea rosea ist identisch mit Myrtillidin.

Malvin aus Malva silvestris, ist ein Malvidin-diglucosid. Es gibt bei der Kalispaltung Phloroglucindimethylester neben Methylgallussäure.

Petunin aus Petunia hybrida ist ein Diglucosid eines neuen Monomethyldelphinidins, Petunidin, ähnlich dem Myrtillidin.

Die Muttersubstanz der Flavonderivate, das Flavon selbst, kommt im pflanzlichen Stoffwechsel vor. Der mehlartige Überzug an den Blättern, Blütenstielen usw. von Primula-Arten besteht nach H. MÜLLER (3) aus fast reinem Flavon, $C_{15}H_{10}O_2$. Die Substanz ist wasserunlöslich, aus Petroläther krystallinisch zu erhalten, schmilzt etwa bei 100°. Flavon ist durch die Synthesen von KOSTANECKI, FEUERSTEIN und TAMBOR (4)

---

1) WILLSTÄTTER u. ZECHMEISTER, Sitz.ber. Berl. Akad. 1914, p. 886. — — 2) WILLSTÄTTER u. BOLTON, Lieb. Ann., *412*, 113 (1916). — 3) H. MÜLLER, Journ. Chem. Soc. Lond., *107*, 872 (1915). KEEGAN, Chem. News, *114*, 74 (1916). — 4) W. FEUERSTEIN u. KOSTANECKI, Ber. chem. Ges., *31*, 1757 (1898). KOSTANECKI u. TAMBOR, Ebenda, *33*, 330 (1900)

aus seinen Spaltungsprodukten Benzoësäure und o-Oxyacetophenon zuerst dargestellt worden. Das synthetische o-Äthoxy-Benzoylacetophenon geht bei Kochen mit starkem HJ in Flavon über.

Die Flavonderivate lassen sich, wie aus KOSTANECKIS Arbeiten hervorgeht, ganz allgemein aus o-Alkylacetophenonen und aromatischen Säureresten aufbauen. Chromone erhält man allgemein aus o-Oxyacetophenon und Oxalsäureestern. Die dem Flavon entsprechende gesättigte

O

Verbindung CH_2 wurde von KOSTANECKI Flavanon

CO

genannt. Vom synthetischen Flavanon aus wurde ein Oxyderivat des

O

C

Flavons das Flavonol C·OH erreicht, von dem

CO

sich eine Reihe von gelben Pflanzenfarbstoffen ableiten läßt (1). Flavonfarbstoffe geben mit verschiedenen Mineralsäuren krystallisierende Säureadditionsprodukte, welche durch Wasser zerlegbar sind (2).

Die natürlichen Flavonfarbstoffe sind fast sämtlich Oxyflavone, besonders häufig Tetraoxyflavone. Sie geben eine zinnoberrote Fällung mit Phloroglucin, Toluidin oder Anilinnitrat und salpetriger Säure (3). Alle haben Phenolcharakter und reduzieren ammoniakalische Silberlösung.

Rhamnetin kommt gebunden an Rhamnose (Isodulcit) in den Früchten und in der Rinde einer Anzahl von Rhamnus-Arten vor.

Das Methylpentosid selbst wird als Xanthorhamnin bezeichnet. Es ist das „Rhamnin" der älteren Autoren (4). Die Abspaltung von Zucker stellte GELLATLY (5) fest; BEREND (6) identifizierte die Rhamnose unter den Spaltungsprodukten. CH. und G. TANRET (7) konstatierten, daß außer Rhamnose auch d-Galactose abgespalten wird, und zwar gibt ein Äqu. Xanthorhamnin 2 Äqu. Rhamnose und 1 Äqu. Galactose. Das an Rhamnetin gebundene Trisaccharid (Rhamninose) ist $C_{18}H_{32}O_{11}$. Wahrscheinlich enthält die Rhamnusrinde zwei isomere Xanthorhamnine. In Rhamnus ist, wie TANRET fand, ein auf Xanthorhamnin wirksames Enzym, Rhamninase, vorhanden. M. WARD und DUNLOP (8) hatten schon früher ein Xanthorhamnin spaltendes Enzym, „Rhamnase", aus den Rhamnusfrüchten angegeben. Mit der Lokalisation des Xanthorhamnins in den Rindenzellen beschäftigte sich CABANNES (9). In den Kreuzbeeren fehlt das Xantho-

1) KOSTANECKI, Ber. chem. Ges., *37*, 2819 (1904). — 2) A. G. PERKIN u. PLATE, Chem. News, *71*, 315 (1895). — 3) WESELSKY, Ber. chem. Ges., *9*, 216 (1876). — 4) FLEURY, Journ. Pharm., *27*, 666 (1841). KANE, Ann. Chim. et Phys. (3), *8*, 380 (1843). BUCHNER, Lieb. Ann., *87*, 218 (1853). — 5) GELLATLY, Chem. Zentr. (1858), p. 477. — 6) L. BEREND, Ber. chem. Ges., *11*, 1353 (1878). — 7) CH. u. G. TANRET, Compt. rend., *129*, 725 (1899); Bull. Soc. Chim. (3), *21*, 1073 (1899). E. VOTOČEK u. V. FRIČ, Chem. Zentr. (1900), II, p. 1180. — 8) MARSH. WARD u. DUNLOP, Ann. of Bot., *1*, 1 (1888). — 9) E. CABANNES, Répert. Pharm., *52*, Nr. 3 (1896).

rhamnin nach TSCHIRCH (**1**), wogegen KRASSOWSKI (**2**) Quercetin und Rhamnetin für die Früchte der Rhamnus cathartica angab. Das von TSCHIRCH und POLACCO (**3**) aus den Beeren von Rhamnus cathartica angegebene „β-Rhamnocitrin" $C_{13}H_{10}O_5$, ist von KRASSOWSKI sowie von PERKIN (**4**) als Rhamnetin erkannt worden. Das Cascarin aus der nordamerikanischen Sagradarinde von Rhamnus Purshiana [LEPRINCE (**5**)] ist nach PHIPSON (**6**) mit Xanthorhamnin identisch. Rhamnetin hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_7$ und ist als Methylquercetin aufzufassen [HERZIG (**7**)]. Wahrscheinlich hat es die Konstitution:

O OH
OH OH
OCH₃
OH CO

Über rhamnetinartige Stoffe in den Sennesblättern haben TSCHIRCH und HIEPE (**8**) berichtet.

Rhamnazin, in Form eines noch nicht dargestellten Glucosides in den Früchten von Rhamn. infectoria, tinctoria, oleoides und anderen vorhanden (auch ein Enzym, welches auf Rhamnazinglucosid einwirkt, ist nachgewiesen), ist ein Quercetindimethyläther: $C_{17}H_{14}O_7$:

O OCH_3
OH OH
OCH_3
OH CO

wie PERKIN und GELDARD (**9**) fanden. Mit alkoholischem Kali behandelt liefert es Vanillin und Vanillinsäure.

Das „Rhamnolutin" von TSCHIRCH und POLACCO ist nach PERKIN Kämpferol; das „Rhamnochrysin" derselben Autoren dürfte keine definierte Verbindung sein; das Rhamnocitrin von TSCHIRCH ist ein Kämpferolmethyläther und nicht, wie angenommen worden war, ein Anthrachinonderivat. Die Zusammensetzung entspricht nicht $C_{13}H_{10}O_5$, sondern $C_{16}H_{12}O_6$.

Das Rhamnofluorin $C_{14}H_{12}O_6$ aus der Rinde von Rhamn. cathartica [TSCHIRCH und BROMBERGER (**10**)] ist noch aufzuklären.

Aus Stamm- und Wurzelrinde von Rhamnus utilis und chlorophora bereitet man in China das Lokao oder Chinagrün, einen sehr lichtbeständigen grünen Farbstoff. Derselbe enthält nach KAYSER (**11**) die Lokaonsäure, ein Glucosid $C_{42}H_{48}O_{27}$, spaltbar in Lokaose und Lokansäure $C_{36}H_{36}O_{21}$. Lokaose ist durch RÜDIGER (**12**) als Rhamnose erkannt worden. Lokan-

---

1) TSCHIRCH, Arch. Pharm., *238*, 460 (1900). — **2**) N. KRASSOWSKI, Journ. russ. phys.chem. Ges., *40*, 1510 (1908). — **3**) TSCHIRCH u. POLACCO, Arch. Pharm., *238*, 459 (1900). — **4**) J. OESCH u. A. G. PERKIN, Journ. Chem. Soc. Lond., *105*, 2350 (1914). — **5**) LEPRINCE, Compt. rend., *115*, 286 (1892). — **6**) T. L. PHIPSON, Ebenda, p. 474. — **7**) J. HERZIG, Monatsh. Chem., *6*, 889 (1885); *9*, 548 (1888); *10*, 561 (1889). — **8**) TSCHIRCH u. HIEPE, Arch. Pharm., *238*, 429 (1900). — **9**) A. G. PERKIN u. J. GELDARD, Journ. Chem. Soc. (1895), I, 496. PERKIN u. MARTIN, Proc. Chem. Soc., 1896—97, p. 139. — **10**) A. TSCHIRCH u. H. BROMBERGER, Arch. Pharm., *249*, 219 (1911). — **11**) KAYSER, Ber. chem. Ges., *18*, 3417 (1885). — **12**) A. RÜDIGER, Arch. Pharm., *252*, 165 (1914).

säure, die sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe löst, liefert, mit heißer konzentrierter Lauge behandelt, Phloroglucin und Delokansäure $C_{12}H_8O_5$. Letztere ist in Alkohol mit roter Farbe löslich und enthält eine Methoxylgruppe. RÜDIGER vermutet, daß die Lokansäure als Flavonderivat aufzufassen ist.

Quercetin kommt an Zuckerarten gebunden, aber auch als freie Substanz im Pflanzenreiche außerordentlich verbreitet vor, und darf zu den allergewöhnlichsten Befunden bei Pflanzenanalysen gerechnet werden. Die ältesten Befunde beziehen sich auf das Quercetinrhamnosid der Rinde von Quercus tinctoria Miqu., das Quercitrin [CHEVREUL, ROCHLEDER (**1**)], dessen Spaltung in Zucker und Quercetin RIGAUD (**2**) auffand. Wahrscheinlich ist das Aesculusquercitrin mit dem Eichenquercitrin identisch (**3**), ebenso das Caryin aus der Rinde der Carya tomentosa (**4**). Quercitrin enthalten die Blätter von Vitis (**5**), Humulus, Thea, Fraxinus. Sodann kommt derselbe Stoff vor in Viola odorata (**6**), Euphorbia pilulifera (**7**), Blüten von Hibiscus-Arten und von Thespesia lampas (**8**), und auch nach PERKIN (**9**) in den Blättern der Thuja occidentalis. Quercitrin $C_{21}H_{22}O_{12} + 2\,H_2O$ liefert bei seiner Spaltung neben Quercetin nur Rhamnose, und zwar, wie meist angenommen wird, 1 Äqu. Rhamnose auf 1 Äqu. Quercetin.

Das Rutin $C_{27}H_{32}O_{16} + 2$ aqu. ist ein Ester, der auf 1 Äqu. Quercetin 2 Äqu. Rhamnose abspaltet. Gleichfalls ein sehr verbreiteter Stoff, umfaßt die Rutinsäure der älteren Autoren [ROCHLEDER und HLASIWETZ, WEISS (**10**)] in den Blättern der Ruta graveolens, womit nach SCHMIDT (**11**) der in den Blütenknospen von Capparis spinosa enthaltene Stoff identisch ist. Sodann identifizierte SCHUNCK (**12**) den Farbstoff der Knospen der Sophora japonica (chinesische Gelbbeeren), FOERSTERs Sophorin (**13**), mit Rutin. Identisch mit Rutin sind sodann Quercetin liefernde Farbstoffe aus Viola [Violaquercitrin (**14**)], Polygonum Convolvulus (**15**), Fagopyrum (**16**), Tephrosia purpurea (**17**), Empetrum nigrum (**18**), Daviesia latifolia (**19**), endlich der früher als Osycitrin unterschiedene Stoff aus den Santalaceen Colpoon compressum Berg und Osyris abyssinica (**20**). Das Globulariacitrin

---

1) ROCHLEDER, Sitz.ber. Wien. Ak., *33*, 565; *55*, 46. BOLLEY, Lieb. Ann., *37*, 101 (1841). — **2**) L. RIGAUD, Ebenda, *90*, 283 (1854). — **3**) R. WACHS, Dissert. Dorpat (1893); Chem. Zentr. (1894), I, 50. — **4**) F. R. SMITH, Amer. Journ. Pharm., *51*, 118 (1879). — **5**) C. NEUBAUER, Landw. Vers.stat., *16*, 427 (1873). TH. V. FELLENBERG, Mitteil. Lebensmitt.Unt. u. Hyg., *4*, 1 (1913). — **6**) H. W. GADD, Pharm. Journ. (4), *21*, 132 (1905). — **7**) FR. B. POWER u. H. BROWNING jun., Ebenda (4), *36*, 506 (1913). — **8**) A. G. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *95*, 1855 (1909). — **9**) A. G. PERKIN, Ebenda, *105*, 1408 (1914). Vorkommen in der Rinde von Pinus Pinaster: LEPETIT u. CARTA SATTA, Accad. Linc. (5) *25*, I, 322 (1916). Orchis, Rumex, Narcissus: KEEGAN, Chem. News, *112*, 295 (1915); *114*, 74 (1916). Mikrochem. Nachweis durch Sublimation: TUNMANN, Pharm. Zentr.Halle, 1914, p. 169. Oxyquercetin: NIERENSTEIN, Journ. Chem. Soc., *111*, 4 (1917). — **10**) ROCHLEDER u. HLASIWETZ, Lieb. Ann., *82*, 197 (1852); *96*, 123 (1855). WEISS, Berzelius Jahresber., *23*, 513 (1844). Mikrochem. üb. Rutin: MOLISCH, Mikrochem. d. Pfl. (1913), p. 201. — **11**) E. SCHMIDT, Apoth.-Ztg. (1901), p. 357. — **12**) E. SCHUNCK, Chem. News, *57*, 60 (1888); *70*, 303 (1894); Journ. Chem. Soc., *67*, 30 (1895, I). — **13**) P. FOERSTER, Ber. chem. Ges., *15*, 214 (1882). — **14**) K. MANDELIN, Ebenda, *16*, 1685 (1883). PERKIN, Journ. chem. Soc., *71*, 1131 (1897). E. SCHMIDT u. A WUNDERLICH, Arch. Pharm., *246*, 214 (1908). E. RUPP, Verh. Naturf.Ges. (1904), II, *1*, p. 203. — **15**) STEENHAUER, Pharm. Weekbl., *56*, 1084 (1919). — **16**) A. WUNDERLICH, Arch. Pharm., *246*, 241 (1908). J. BRANDL u. G. SCHÄRTEL, Ebenda, *250*, 414 (1912). — **17**) G. CLARKE jun. u. SH. BANERJEE, Journ. Chem. Soc., *97*, 1833 (1910). — **18**) VAN ITALLIE, Pharm. Weekbl., *55*, 709 (1918). — **19**) FR. B. POWER u. A. H. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *105*, 767 (1914). TUTIN, Ebenda, *107*, 7 (1915). — **20**) PERKIN, Ebenda, *71*, 1131 (1897). S. J. M. AULD, Proceed. chem. Soc., *26*, 146 (1910). Blüten von Eschscholtzia californica: SANDO u. BARLETT, Journ. Biol. Chem., *41*, 495 (1920).

($C_{27}H_{30}O_{16}$) aus Globularia Alypum (Blätter),[1] welches nach TIEMANN (1) bei der Spaltung neben Rhamnose Traubenzucker liefern sollte, wird von WUNDERLICH (2) gleichfalls für identisch mit Rutin gehalten. Schließlich hat PERKIN (3) auch für das Myrticolorin ($C_{27}H_{28}O_{16}$), das nach SMITH (4), der es aus Blättern von Eucalyptus macrorhyncha gewann, ein Quercetin-galactosid sein sollte, die Identität mit Rutin gezeigt. Überhaupt hat es sich ergeben, daß Quercetin-rhamnoside weitaus die häufigsten Flavonderivate sind. Es ist nicht ausgeschlossen, daß es außer Quercitrin und Rutin noch andere Rhamnoside des Quercetins gibt. So soll das Sophorin nach den Angaben von TER MEULEN (5) als Sophoretin-Rhamninose-Verbindung aufzufassen sein, und auch durch das Enzym aus Rhamnus infectoria gespalten werden.

Quercimeritrin ist ein von PERKIN (6) aus Blüten von Gossypium herbaceum isolierter, Quercetin abspaltender Stoff, der bei der Hydrolyse d-Glucose ergibt. Ein Quercetinglucosid geben ferner POWER und SALWAY (7) von den Blüten des Trifolium pratense an. FINNEMORE (8) fand Quercimeritrin in der Rinde von Prunus serotina auf.

Nach ANDO (9) soll in den Früchten von Rosa multiflora ein Quercetinglucosid vorkommen, welches mindestens zwei Zuckerarten abspaltet. Freies Quercetin kennt man aus sehr zahlreichen Pflanzen: Rhamnusfrüchte (10), die Beeren von Hippophaës, die Rinde von Cotinus Coggygria Scop., Rinde von Pirus Malus, die Blüten von Prunus spinosa (11), Blätter und Blüten von Aesculus, Blüten von Cornus, Blätter von Vitis (12), ebenso die Weinbeerenschalen, die Zwiebel von Allium Cepa (13), das Rhizom von Podophyllum (14), die Fruchtschwielen von Rumex obtusifolius (15), Polygonum sachalinense und persicaria (16), Trifolium repens, Acacia- und Gambircatechu; die Blätter von Crataegus, die Blätter von Eugenia Cheken (Molina), von denen WEISS (17) das Chekenitin angab, die Blüten der Cedrela Toona (18), die Blätter von Ailanthus (19), Cuscuta (20) und viele andere Pflanzen enthalten freies Quercetin.

Unbekannte Quercetinverbindungen, die einer Klärung bedürfen, sind von Ericaceen und Pirolaceen zu vermuten. So ist von EIJKMAN (21) ein Aseboquercitrin aus den Blättern der Andromeda japonica Thunb. angegeben, von PERKIN (22) ein ähnlicher Stoff aus den Blättern von Arctostaphylos Uva ursi, das Chimaphilin aus den nordamerikanischen Chima-

---

1) R. TIEMANN, Arch. Pharm., *241*, 289 (1903). — 2) A. WUNDERLICH, Ebenda, *246*, 256 (1908). — 3) A. G. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *97*, 1776 (1910). — 4) H. G. SMITH, Ebenda, *73*, 697 (1898). — 5) H. TER MEULEN, VAN BEMMELEN-Festschr., p. 411 (1910). — 6) A. G. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *95*, 2181 (1909). — 7) FR. B. POWER u. A. H. SALWAY, Ebenda, *98*, 231 (1910). — 8) H. FINNEMORE, Pharm. Journ. (4), *31*, 604 (1910). Vgl. für den Pollen von Ambrosia artemisiifolia: HEYL, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 1285 (1919). — 9) H. ANDO, Arch. int. Pharm., *23*, 267 (1914). — 10) Rh. cathartica: N. KRASSOWSKI, Journ. russ. physik.-chem. Ges., *40*, 1510 (1908). — 11) PERKIN u. PHIPPS, Proc. Chem. Soc., *19*, 284 (1903). — 12) TH. v. FELLENBERG, Mitteil. Lebensmitt.Unt. u. Hyg., *4*, 1 (1913). — 13) PERKIN u. HUMMEL, Journ. Chem. Soc., *69*, 1295, 1556 (1896). — 14) TUNMANN, Pharm. Zentr.Halle, 1914, p. 169. DISQUÉ, Sitz.ber. Naturf.Ges. Rostock, *5*, 63 (1913). — 15) A. G. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *71*, 1194 (1897). — 16) P. HORST, Chem.-Ztg. (1901), p. 1055. STEENHAUER, Pharm. Weekbl., *56*, 1084 (1919). — 17) WEISS, Arch. Pharm. (3), *26*, 665. — 18) A. G. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *101*, 1538 (1912). — 19) PERKIN u. WOOD, Proc. Chem. Soc., 1897/98, Nr. 193, p. 104. — 20) J. ZELLNER, Anzeig. Wien. Ak., *26*, 443 (1913). Für die Rhamnacee Helinus ovatus: GOODSON, Journ. Chem. Soc., *117*, 140 (1920). — 21) EIJKMAN, Rec. trav. chim. Pays Bas, *2*, 201 (1883). — 22) PERKIN, Proc. Chem. Soc., 1897/98, Nr. 193, p. 104.

phila-Arten von PEACOCK (1). In Calluna vulgaris fanden PERKIN und NEWBURY (2) Quercetin.

Die Sicherstellung der Quercetinformel als $C_{15}H_{10}O_7$ verdanken wir HERZIG (3). Quercetin hat die typischen Eigenschaften der pflanzlichen Oxyflavone: es ist ein gelbes, in Wasser unlösliches Krystallpulver, die Lösungen in Alkali dunkeln an der Luft nach, $FeCl_3$ erzeugt grüne Färbung, ammoniakalisches $AgNO_3$ wird schon in der Kälte reduziert. Mit alkoholischer Ätzlauge gekocht, liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure. Die Konstitutionsformel bestimmte KOSTANECKI (4) mit

O ·OH
OH· ·OH
·OH
OH· CO

Auch die Synthese des Quercetins ist geglückt (5).

Zum mikrochemischen Nachweise des Quercetins bei Podophyllum hat TUNMANN (6) die Sublimationsmethode herangezogen. PAVOLINI und M. MAYER (7) untersuchten die Verteilung des Rutins in Sophora mit Hilfe der Dunkelfärbung mit Kaliumbichromat und vd. HCl. Es fehlt in den Samen, tritt im Baste der einmonatlichen Keimlinge auf, findet sich auch später im Leptom, so wie in der Oberhaut und im älteren Holze. Junge Früchte enthalten schon reichlich Rutin, die Samen niemals.

Isoquercitrin, von PERKIN aus den Blüten von Gossypium neben dem erwähnten Quercimeritrin aufgefunden, scheint wie dieses ein Glucosid $C_{21}H_{20}O_{12}$ des Quercetins zu sein. Der d-Glucoserest dürfte in 3'-, 4'- oder 3-Stellung des Quercetins anzunehmen sein (8).

Isorhammetin $C_{16}H_{12}O_7$ ist ein sporadisch beobachtetes Methylderivat des Quercetins. PERKIN und HUMMEL (9) zeigten, daß in den Blüten von Cheiranthus Cheiri das Quercetin von einem dem Rhamnetin isomeren Methylquercetin begleitet wird. Rhamnetin und Isorhamnetin werden durch die folgenden Schemata dargestellt:

O OH
OH OH
OCH_3
OH CO
Rhamnetin

;

O OCH_3
OH OH
· OH
OH CO
Isorhamnetin

---

1) PEACOCK, Amer. Journ. Pharm. (1892), p. 295. — 2) A. G. PERKIN u. F. G. NEWBURY, Proc. Chem. Soc., *15*, 179 (1899). PERKIN u. L. H. HORSFALL, Ebenda, *16*, 182 (1900). — 3) HERZIG, Monatsh. Chem., *5*, 72 (1884); *6*, 863; *9*, 537 u. 548; *12*, 172; *14*, 39; *15*, 683 (1895); *16*, 312; *17*, 421 (1896). Farbloses Tetramethylderivat: Monatsh. Chem., *33*, 683 (1912). A. G. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *103*, 1632 (1913). Tiefgelbes Aminoderivat: E. R. WATSON, Ebenda, *105*, 338 u. 389 (1914). — 4) KOSTANECKI, Ber. chem. Ges., *26*, 2901 (1893). — 5) KOSTANECKI, V. LAMPE u. J. TAMBOR, Ebenda, *37*, 1402 (1904). — 6) O. TUNMANN, Pharm. Zentr.Halle, *55*, 619 (1914). — 7) A. F. PAVOLINI u. M. MAYER, Boll. Soc. Botan. Ital. (1909), p. 81. — 8) A. G. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *95*, 2181 (1909); *109*, 145 (1916). VIEHOEVER, Journ. Biol. Chem., *24*, Nr. 3 (1916). — 9) PERKIN u. HUMMEL, Chem. News, *74*, 278 (1896).

Quercetin und Isorhamnetin kommen zusammen ferner in den Blüten von Delphinium Zalil vor (**1**). Das Senna-Rhamnetin aus Cassia angustifolia Vahl ist nach TUTIN (**2**) mit Isorhamnetin identisch. Vermutlich ist auch ein von ASAHINA (**3**) in Dicentra pusilla S. u. Z. aufgefundenes Monomethylquercetin mit Isorhamnetin identisch. POWER und SALWAY gaben diesen Stoff für die Blüten von Trifolium pratense an (**4**). Ein Isorhamnetinglucosid ist nach HEYL (**5**) der Hauptbestandteil des gelben Pollenfarbstoffes von Ambrosia artemisiifolia.

Quercetinmethyläther wird noch von PERKIN und WOOD (**6**) aus Tamarix africana und gallica angegeben.

Das Quercetagetin aus den Blüten von Tagetes patula (**7**) liegt nach PERKIN wenigstens teilweise als Flavonolglucosid vor, jedoch ist die Zuckerart noch nicht sichergestellt. Quercetagetin hat die Formel $C_{15}H_{10}O_8$, 2 aqu., und ist als Hexaoxyflavonol mit einem Tetraoxybenzolring aufzufassen. Die Struktur ist nach PERKIN wahrscheinlich:

OH O OH
OH· ·OH
· OH
OH CO

Die gleiche Formel wie dem Quercetagetin kommt dem Gossypetin zu, welches PERKIN (**8**) in den gelben Blüten von Malvaceen: Hibiscus sabdariffa und Gossypium herbaceum auffand. Es ist als Glucosid, Gossypitrin $C_{21}H_{20}O_{13}$, in geringer Menge zugegen, der Zuckerpaarling ist noch nicht identifiziert. Die genannten Hibiscusblüten enthalten außerdem den schwerlöslichen, noch nicht näher untersuchten Farbstoff Hibiscetin (**9**). Die Konstitution des Gossypetins, welches vielleicht dem Quercetagetin nahesteht, ist noch nicht eindeutig bestimmt worden. CARRUTH (**10**) hält das toxische Prinzip der Baumwollsamen, das Gossypol, $C_{30}H_{28}O_9$ oder $C_{30}H_{30}O_9$, für ein Flavonderivat.

Ein dritter Flavonstoff der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_8$ ist das Myricetin, durch PERKIN (**11**) nachgewiesen in der Rinde von Myrica Nagi und M. Gale, sowie bei Pistacia lentiscus und Cotinus Coggygria aus der Gruppe der Anacardiaceen. Es handelt sich hier sicher um ein Oxyquercetin

---

1) PERKIN u. PILGRIM, Proc. Chem. Soc., 1897/98, Nr. 190, p. 56. — **2**) FR. TUTIN, Journ. Chem. Soc., *103*, 2006 (1913). — **3**) Y. ASAHINA, Arch. Pharm., *247*, 201 (1909). — **4**) FR. B. POWER u. A. H. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *98*, 231 (1910). — **5**) HEYL, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 1285 (1919). — **6**) PERKIN u. WOOD, Proc. Chem. Soc., 1897/98, Nr. 193, p. 104. — **7**) LATOUR u. MAGNIER DE LA SOURCE, Bull. Soc. Chim., *28*, 337 (1877). PERKIN, Proc. Chem. Soc., *18*, 75 (1902); Journ. Chem. Soc., *103*, 209 (1913). — **8**) PERKIN, Ebenda (1899), p. 825; Proc. Chem. Soc., *15*, 161 (1899); Journ. Chem. Soc., *95*, 1855 (1909); Ebenda, p. 2181; *103*, 650 (1913). — **9**) PERKIN, Ebenda, *95*, 1855 (1909). — **10**) CARRUTH, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 647 (1918). — **11**) PERKIN u. HUMMEL, Journ. chem. Soc., *69*, 1287 (1896); *77*, 424 (1900); *81* 203 (1902); *99*, 1721 (1911). PERKIN u. ALLEN, Chem. News, *74*, 120 (1896); Proc. chem. Soc. 1897/98, Nr. 193, p. 104. *18*, 11 (1902); Ebenda, 1898/99, p. 183. SATOW, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 113 (1915).

der Formel

O OH
OH· ·OH
· OH
OH
OH CO

Myricetin kommt noch bei verschiedenen Arten der Gattung Rhus, sowie in den Blättern von Arctostaphylos Uva ursi und jenen von Haematoxylon campechianum vor. Aus der Rinde von Myrica Nagi ließ sich das Rhamnosid dieses Flavonstoffes, Myricitrin $C_{21}H_{22}O_{13}$ darstellen.

Für die Genese der Flavonstoffe in der Pflanze bieten die beiden in den Blüten von Butea frondosa vorkommenden isomeren Stoffe, das farblose Butin, und das orangefarbige Butein $C_{15}H_{12}O_5$, welche durch PERKIN (1) näher bekannt geworden sind, besonderes Interesse. Mit 50% KOH gekocht, liefert der Buteafarbstoff Resacetophenon und Protocatechusäure. Deswegen darf man es als Kondensationsprodukt des Resacetophenons mit Protocatechualdehyd auffassen, als ein Tetraoxychalkon der Konstitution:

OH
OH· ·OH CH— ·OH
CH
CO

Damit stimmt auch, daß, sowie andere o-Oxyacetophenone bei Erhitzen mit Mineralsäure Flavanone liefern, das Butein in das farblose Butin, ein Flavanolderivat der Form:

O OH
OH· CH ·OH
CH_2
CO

übergeht. Diese Auffassung von Butein und Butin ist durch die Synthese von GÖSCHKE und TAMBOR (2) bestätigt worden.

Chrysin, $C_{15}H_{10}O_4$, ein in den Knospen verschiedener Populus-Arten aufgefundenes Flavonderivat (3) war der erste durch KOSTANECKI (4) in seiner Konstitution aufgeklärte und synthetisch dargestellte Flavonabkömmling. Das Tectochrysin, ein Methylderivat des Chrysins, kommt gemeinsam mit Chrysin in Pappelknospen vor, und wurde gleichfalls künstlich erhalten. Chrysin ist ein Dioxyflavon folgender Struktur:

---

1) HUMMEL u. CAVALLO, Proc. Chem. Soc. (1894), p. 11; Chem. News, *69*, 71 (1894). HUMMEL u. PERKIN, Proc. Chem. Soc., *19*, 134 (1903). A. G. PERKIN, Ebenda, *20*, 169 (1904); Journ. Chem. Soc., *85*, 1459 (1904). — 2) A. GÖSCHKE u. J. TAMBOR, Ber. chem. Ges., *44*, 3502 (1911); *45*, 186 (1912). — 3) HALLWACHS, Lieb. Ann., *101*, 372 (1857). J. PICCARD, Ber. chem. Ges., *6*, 884 (1873); *7*, 888 (1874); *10*, 177 (1877). — 4) ST. v. KOSTANECKI, Ebenda, *26*, 2901 (1893); *32*, 2448 (1899); *37*, 3167 (1904).

O
OH· C
CH
OH CO

Das Apigenin, welches in vielen Umbelliferen als Glucosid, Apiin genannt, vorkommt (**1**), ist ein Hydroxyderivat von Chrysin (PERKIN) (**2**). Bei der Hydrolyse liefert Apiin zwei Zuckerarten, von denen die eine d-Glucose ist, die andere nach den Arbeiten von VONGERICHTEN (**3**) ein bisher anderwärts nicht bekannter Zucker, die Apiose, von der Natur einer β-Oxymethyltetrose: $C_5H_8O_5$ oder $\begin{matrix}CHOH\\CHOH\end{matrix}>C(OH)\cdot CHOH\cdot COH$. Die Formel von Apiin ist $C_{27}H_{30}O_{15}$. Durch die Synthese des Apigenins durch CZAJKOWSKI, KOSTANECKI und TAMBOR (**4**) wurde gezeigt, daß Apigenin wirklich 1-, 3-, 4'-Trioxyflavon ist:

O
OH· ·OH
OH CO

Außer Apiin wurde in Stengel und Blättern von Apium noch Oxy-Apiinmethylester gefunden (**5**). Apiin scheidet sich auch aus relativ verdünnten wässerigen oder alkoholischen Lösungen beim Erkalten als kolloidale gallertartige Masse aus, ist aber krystallisierbar. VONGERICHTEN (**6**) hat auf die interessanten chemischen Beziehungen dieses Glucosides zu den Stoffen des ätherischen Petersilienöls näher hingewiesen. Mit Apigenin scheint nach WHELDALE (**7**) das hellgelbe Pigment elfenbeinfarbener Varietäten von Antirhinum majus identisch zu sein, während die satter gelben Pigmente stärker hydroxylierten Flavonolen entsprechen dürften. Die Blüten von Anthemis nobilis enthalten Apigenin-d-glucosid und Apigenin (**8**); auch in den Blüten von Matricaria Chamomilla ist Apigenin nachgewiesen (**9**).

Das von BRACONNOT (**10**) zuerst in der Wurzel von Datisca cannabina beobachtete Datiscin ist, wie durch die Arbeiten von MARCHLEWSKI (**11**)

---

1) H. BRACONNOT, Ann. Chim. et Phys. (3), *9*, 250 (1843). V. PLANTA u. WALLACE, Lieb. Ann., *74*, 262 (1850). A. LINDENBORN, Dissert. Würzburg (1867); Chem. Zentr. (1897), I, 928. — **2**) PERKIN, Journ. Chem. Soc., *71*, 805 (1897); *72*, 666 (1898); Proc. Chem. Soc., *16*, 44 (1900). — **3**) E. VONGERICHTEN, Lieb. Ann., *318*, 121 (1901); *331*, 71 (1902); Ber. chem. Ges., *39*, 235 (1906). — **4**) CZAJKOWSKI, KOSTANECKI u. TAMBOR, Ebenda, *33*, 1988 (1900). M. BREGER u. KOSTANECKI, Ebenda, *38*, 931 (1905). — **5**) VONGERICHTEN, Ebenda, *33*, 2334 (1900). — **6**) VONGERICHTEN Ebenda, 2904. CONTI u. TESTONI, Gazz. chim. ital., *31*, I, 73 (1900). — **7**) M. WHELDALE, Biochem. Journ., *7*, 87 (1913). WHELDALE u. BASSETT, Ebenda, 441; Proc. Roy. Soc., B *87*, 300 (1914). — **8**) POWER u. BROWNING jun., Journ. Chem. Soc., *105*, 1829 (1914). — **9**) Dieselben, Ebenda, p. 2280 (1914). — **10**) BRACONNOT, Ann. Chim. et Phys. (2), *3*, 277 (1816). STENHOUSE, Lieb. Ann., *98*, 166 (1856). SCHUNCK u. MARCHLEWSKI, Ebenda, *277*, 261 (1893); *278*, 346 (1894). — **11**) A. KORCZYNSKI u. L. MARCHLEWSKI, Anzeig. Akad. Krakau (1906), p. 95; (1907), p. 124; Biochem. Ztsch., *3*, 295 (1907). LESKIEWICZ u. MARCHLEWSKI, Bull. internat. Ac. Cracovie, B *4*, 218 (1914). LESKIEWICZ u. MARCHLEWSKI, Ber. chem. Ges., *47*, 1599 (1914). BARGELLINI u. PERATONER, Gazz. chim. ital., *49*, II, 64 (1919). Mikrochemie: O. HERRMANN, Dissert. Leipzig 1876. MOLISCH, Mikrochemie der Pflanzen (1913), p. 201.

sichergestellt ist, kein Rhamnosid eines Xanthonderivates, sondern ein Flavonolrhamnosid. Seine Zusammensetzung ist $C_{21}H_{24}O_{11}$. Der Flavonpaarling ist das Datiscetin, $C_{15}H_{10}O_6$, isomer mit Luteolin, welches bei der Spaltung mit alkoholischem Kali Salicylsäure und Phloroglucin ergibt. Deswegen wurde ihm die nachfolgende Konstitution zugeteilt:

Außer dieser Substanz, für die der Namen Datiscetin zu verbleiben hat, enthält die Datiscawurzel nach SCHUNCK und MARCHLEWSKI noch einen zweiten methoxylhaltigen Farbstoff.

Luteolin, die schon von CHEVREUL (1) dargestellte Färbesubstanz der Reseda Luteola, ist nach den Erfahrungen von FLEISCHER, FROMM, DILLER und KOSTANECKI (2) mit dem Digitoflavon der Blätter von Digitalis purpurea identisch. Nachgewiesen ist es ferner in der Rinde von Erythrophloeum guineense (3) und soll nach WHELDALE auch zu den Blütenpigmenten von Antirrhinum majus gehören. Luteolin, $C_{15}H_{10}O_6$, ist isomer mit Fisetin (HERZIG) (4) und besitzt nach PERKIN (5) die Konstitution:

welche durch die Synthese von KOSTANECKI (6) bestätigt worden ist. Quercetin ist also Hydroxyluteolin. Nach PERKIN und NEWBURY (7) enthält Genista tinctoria gleichfalls Luteolin, neben einem zweiten als Trioxyflavon aufzufassenden Farbstoffe, dem Genistein $C_{14}H_{10}O_5$. Petroselinumkraut enthält nach VONGERICHTEN (8) Luteolinmethyläther an ein Disaccharid gebunden. Die Formel dieses Flavonols wäre die eines Oxyapigeninmethylesters:

---

1) CHEVREUL, Schweigg. Journ., *59*, 366 (1830). E. MOLDENHAWER, Lieb. Ann., *100*, 180 (1856). — 2) F. FLEISCHER, Ber. chem. Ges., *32*, 1184 (1899). FROMM, Ebenda, p. 1184. E. DILLER u. KOSTANECKI, Ebenda, *34*, 1453 (1901). Farbstoff von Dig. lutea: ADRIAN u. TRILLAT, Compt. rend., *129*, 889 (1900). — 3) F. B. POWER u. A. H. SALWAY, Amer. Journ. Pharm., *84*, 337 (1912). — 4) HERZIG, Ber. chem. Ges., *29*, 1013 (1896). ROCHLEDER u. BREUER, Sitz.ber. Wien. Ak., *54*, II, p. 127 (1866). — 5) PERKIN, Journ. Chem. Soc., *69*, 206 (1896); Chem. News, *73*, 252 (1896); Proc. Chem. Soc., *15*, 242 (1900); *16*, 181 (1900). — 6) KOSTANECKI. Ber. chem. Ges., *33*, 3410 (1900); *34*, 1449 (1901); *37*, 2625 (1904). — 7) PERKIN u. NEWBURY, Proc. Chem. Soc., *15*, 179 (1899). — 8) VONGERICHTEN, Lieb. Ann., *318*, 121 (1901); Ber. chem. Ges., *33*, 2334 (1900).

Ein Luteolinmethyläther ist ferner nach OESTERLE (1) das Chrysoeriol $C_{16}H_{12}O_6$ aus den Blättern der californischen Hydrophyllacee Eriodictyon glutinosum Bth. In weit größerer Menge enthält aber diese Pflanze das Homoeriodictyol, welches nach Art der Oxychalkone durch Ringschluß in ein Flavonderivat übergeht, welches mit Chrysoeriol identisch ist. Es handelt sich um das 1,3, 4'-Trioxy-3'-methoxyflavon

O, OCH_3, OH·, C·, ·OH, CH, OH, CO

Fisetin, in älterer Zeit für identisch mit dem Quercetin gehalten, findet sich als Rhamnosid, CHEVREULS „Fustin", im Kernholze von Cotinus Coggygria Scop. (Fisetholz), aber nach PERKIN (2) auch in verschiedenen anderen Anacardiaceenhölzern, wie Schinopsis Balansae Engl., und Sch. Lorentzii (Gris.) Engl. (dem „Quebracho colorado"), auch im Kernholze der australischen Rhus rhodanthema frei und als Glucosid(3); ferner angeblich nach HILL (4) in den Blüten von Butea frondosa, nach KEEGAN (5) wahrscheinlich in den Blättern von Sequoja gigantea. Das Fisetin wurde von J. SCHMID (6) zuerst von Quercetin scharf unterschieden. Es ist dem Luteolin isomer und unterscheidet sich nach KOSTANECKI und TAMBOR (7) von Quercetin dadurch, daß es statt eines Phloroglucinkernes einen Resorcinkern enthält. Fisetin ist:

$C_{15}H_{10}O_6$

O, OH, OH·, ·OH, ·OH, CO

KOSTANECKI (8) gelang auch die Synthese des Fisetins.

Das Morin imbibiert, ähnlich wie Fisetin im Fisetholze, die Zellmembranen im Holze von Chlorophora tinctoria (L.) Gaud. (Maclura tinctoria Nutt.) und von Artocarpus integrifolia [CHEVREUL 1830, PERKIN (9)]. Seine Formel ist der Quercetinformel isomer: $C_{15}H_{10}O_7$ (10). Die Konstitution ist nach BABLICH und PERKIN (11):

---

1) OESTERLE u. R. KUENY, Arch. Pharm., *255*, 308 (1917); Ebenda, *256*, 119 (1918). — 2) PERKIN u. GUNNELL, Chem. News, *74*, 120 (1896). PERKIN, Journ. Chem. Soc., *71*, 1194 (1897). — 3) PERKIN, Ebenda (1897). — 4) E. G. HILL, Proc. Chem Soc., *19*, 133 (1903). Jedoch von PERKIN u. HUMMEL, Journ. Chem. Soc., *85*, 1459 (1904) bezweifelt. — 5) KEEGAN, Chem. News, *112*, 295 (1915). — 6) JAK. SCHMID, Ber. chem. Ges., *19*, 1734 (1886). — 7) KOSTANECKI u. TAMBOR, Ebenda, *28*, 2302 (1895). HERZIG, Monatsh. Chem., *14*, 39 (1893). — 8) ST. V. KOSTANECKI, V. LAMPE u. J. TAMBOR, Ber. chem. Ges., *37*, 784 (1904). BERSTEIN, FRASCHINA u. KOSTANECKI, Ebenda, *38*, 2177 (1905). KOSTANECKI u. NITKOWSKI, Ebenda, p. 3587. AUWERS u. POHL, Ebenda, *48*, 85 (1915). A. SONN, Ebenda, *52*, 923 (1919). SLATER u. STEPHEN, Journ. Chem. Soc., *117*, 309 (1920). — 9) CHEVREUL, Journ. Chim. méd., *6*, 158. PERKIN u. COPE, Journ. Amer. Chem. Soc., *67*, 937 (1895). — 10) BENEDIKT u. HAZURA, Monatsh. Chem., *5*, 667 (1884). PERKIN u. PATE, Journ. Chem. Soc., *67*, 649 (1895). — 11) H. BABLICH u. PERKIN, Ebenda, *69*, 792 (1896); Chem. News, *73*, 253 (1896). J. HERZIG, Monatsh. Chem., *18*, 700 (1898).

O OH
OH· ·OH
OH CO

Dementsprechend liefert es in der Kalibehandlung 2-, 4-Dioxybenzoesäure und nicht Protocatechusäure. Auch Morin ist synthetisch dargestellt (**1**).

Ein Begleitstoff des Morins, welcher jedoch nicht den eigentlichen Farbstoff des Cuba-Gelbholzes darstellt, ist das Maclurin oder die Moringerbsäure (**2**). Diese Substanz scheint nicht so in den Holzzellmembranen, als in den Inhaltsmassen der Holzparenchym- und Markstrahlzellen vorzukommen. Das nur schwach gelb gefärbte Maclurin entspricht der Formel $C_{13}H_{10}O_6$ und hat nach den Arbeiten von König und Kostanecki, und Ciamician und Silber (**3**) die Konstitution einer Ketosäure:

OH· ·OH OH
OH
OH CO

Es ist noch zu prüfen, ob biochemische Beziehungen dieses Stoffes zur Genese der Flavonderivate anzunehmen sind. Das Cyanomaclurin $C_{15}H_{12}O_6$ im Holze von Artocarpus integrifolia durch Perkin und Cope (**4**) aufgefunden, dessen alkalische Lösungen sich an der Luft blau, grün, dann braun färben, ist kein Glucosid; es liefert beim Schmelzen mit Kali β-Resorcylsäure und Resorcin.

Im Holze von Vitex litoralis (Farbholz Puriri) fand Perkin (**5**) zwei Glucoside von Flavonkörpern. Einer der letzteren ist das Vitexin $C_{15}H_{14}O_7$, das andere Homovitexin $C_{16}H_{16}O_7$ oder $C_{18}H_{18}O_8$. Vitexin erhielt vermehrtes Interesse dadurch, daß es Barger (**6**) gelang, nachzuweisen, daß eine weit verbreitete glucosidische Substanz, das Saponarin, bei der Spaltung Vitexin gibt. Sanio (**7**) entdeckte zuerst bei Gagea lutea, v. Schenk (**8**) bei Ornithogalum eine im Inhalte der Blattepidermiszellen vorkommende, sich mit Jod blau färbende Substanz, die man anfangs als „lösliche Stärke" beschrieb. Aber bereits Nägeli hob hervor (**9**), daß dieser Stoff nichts mit Kohlenhydraten zu tun hat, Kraus (**10**) zeigte, daß sie eine braungrüne Eisenreaktion liefert, und in ihrem physiologischen Verhalten am ehesten an Gerbstoffe erinnert. Dufour (**11**) entdeckte denselben Stoff

1) Kostanecki, Lampe u. Tambor, Ber. chem. Ges., *39*, 625 (1906). — **2**) R. Wagner, Journ. prakt. Chem., *51*, 82; *52*, 449. Hlasiwetz u. Pfaundler, Ebenda, *90*, 445; *94*, 65; Lieb. Ann., *127*, 352. — **3**) König u. Kostanecki, Ber. chem. Ges., *27*, 1994 (1894). Ciamician u. Silber, Ebenda, 1627; *28*, 1393 (1895). Kostanecki u. Lampe, Ebenda, *39*, 4014 u. 4022 (1906). Hoesch u. Zarzecki, Ebenda, *50*, 462 (1917). — **4**) Perkin u. Cope, Journ. Chem. Soc., *67*, 937 (1895). Perkin, Ebenda, *87*, 715 (1905). — **5**) Perkin, Journ. Chem. Soc., (1898), p. 1019; Proc. Chem. Soc., *16*, 44 (1900). — **6**) Geo. Barger, Journ. Chem. Soc., *89*, 1210 (1906). — **7**) Sanio, Bot. Ztg. (1857), p. 420. — **8**) v. Schenk, Ebenda, (1857), p. 497. Trécul, Bull. Soc. Bot. (1858), p. 711. — **9**) C. Nägeli, Beitr. wiss. Bot., *2*, 187. — **10**) G. Kraus, Abh. Naturf. Ges. Halle, *16*, 372 (1885). — **11**) L. Dufour, Compt. rend., 68. Sess. Soc. Helvet. Sci. Nat. (1885), p. 67; Bull. Soc. Vaud., *21*, Nr. 93 (1886); Bot. Ztg. (1886), p. 869; Arch. Sci. Phys. et Nat. Génève (3), *14*, 279; *15*, 437 (1886).

in der Epidermis von Saponaria officinalis, Gypsophila perfoliata L. und Hordeum, GUÉRIN (1) in der Epidermis der Blattoberseite von Cola acuminata und Ballayi. KEEGAN (2) machte das Vorkommen in den Blättern von Alliaria officinalis und in den Blüten von Digitalis bekannt. MOLISCH (3) schließt aus dem Ausfall der Jodreaktion auf das Vorhandensein dieser Substanz bei Madotheca platyphylla, und hebt hervor, daß bei keinem anderen Lebermoos analoge Befunde zu konstatieren waren. BARGER (4) erkannte zuerst, daß es sich um eine glucosidische Substanz handle, und benannte sie nach ihrem Vorkommen. Saponarin läßt sich krystallinisch gewinnen und hat die Formel $C_{21}H_{24}O_{12}$. Bei der Hydrolyse zerfällt es in d-Glucose und Vitexin $C_{15}H_{14}O_7$. Teilweise wird das Glucosid in das amorphe Saponaretin (analog zu Saliretin) umgewandelt. Saponaretin scheint ebenfalls der Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_7$ zu entsprechen; mit Ätzkali liefert es Phloroglucin und p-Hydrobenzoesäure, so daß als primärer Bestandteil das p-Hydroxyacetophenon anzunehmen ist. Dieselben Komponenten hat auch Vitexin, und als dessen Konstitution nimmt PERKIN die folgende an:

H O
H
OH
H
OH
CH
CHOH
·OH
OH CO

Saponaretin könnte ein Chalkonderivat sein. Bezüglich der Jodbläuung durch Saponarin und deren Beeinflussung durch Salze sind weitere Angaben von BARGER (5) einzusehen. Das Scoparin, der Farbstoff aus Cytisus scoparius, von STENHOUSE (6) entdeckt und durch GOLDSCHMIEDT und HEMMELMAYR (7) näher studiert, ist nach PERKIN (8) mit Vitexin nahe verwandt und stellt wahrscheinlich ein Methoxy-Vitexin dar.

Bei Labiaten, und zwar nur bei Arten der Gattungen Scutellaria, Teucrium, Galeopsis und Thymus (9), kommt ein interessanter Flavonabkömmling in dem Scutellarin vor, welches durch MOLISCH und GOLDSCHMIEDT (10) botanisch und chemisch genau studiert worden ist. Die Stellung dieses Stoffes zu dem früher durch TAKAKASHI (11) aus der Wurzel der japanischen Scutellaria lanceolaria gewonnenen phenolartigen „Scutellarin" $C_{10}H_8O_3$ (ob rein dargestellt?) bleibt noch zu klären. Scutellarin, gelbe Krystalle der Zusammensetzung $C_{21}H_{18}O_{12}$, $2\frac{1}{2}$ H_2O, ist nach GOLDSCHMIEDT und ZERNER (12) bemerkenswert als gepaarte Glucuronsäure. Das an Glucuronsäure gebundene Flavonderivat Scutellarein hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$, liefert bei der Kalispaltung p-Oxyacetophenon und vielleicht Phloroglucin. Seine Konstitution entspricht nach BARGELLINI der nachstehenden Formel:

---

1) GUÉRIN, Bull. Soc. Bot. (3), *4*, 91 (1897). — 2) P. Q. KEEGAN, Chem. News, *104*, 109 (1911); Ebenda, *113*, 85 (1916). — 3) H. MOLISCH, Ber. bot. Ges., *29*, 487 (1911). Mikrochemie der Pflanze, Jena 1913, p. 177. — 4) G. BARGER, Ber. chem. Ges., *35*, 1296 (1902); Chem. News, *90*, 183 (1904). — 5) G. BARGER, Ebenda, *104*, 139 (1912). — 6) STENHOUSE, Lieb. Ann., *78*, 1 (1851). — 7) G. GOLDSCHMIEDT u. FR. v. HEMMELMAYR, Monatsh. Chem., *14*, 202 (1893); *15*, 316 (1894). — 8) PERKIN, Proc. Chem. Soc., *15*, 123 (1899). HERZIG u. TIRING, Monatsh. Chem., *39*, 253 (1918). — 9) E. STRECKER, Sitz.ber. Wien. Ak., *118*, I, Nov. 1909. — 10) H. MOLISCH u. G. GOLDSCHMIEDT, Monatsh. Chem., *22*, 679 (1901). MOLISCH, Mikrochemie der Pflanze (1913), p. 202. — 11) D. TAKAKASHI, Chem. Zentr. (1889), II, 100. — 12) G. GOLDSCHMIEDT u. E. ZERNER, Sitz.ber. Wien. Ak., *119*, II b, April 1910. BARGELLINI, Gazz. chim. ital., *45*, I, 69 (1915); *49*, II, 47 (1919).

Im pflanzlichen Gewebe läßt sich nach MOLISCH das Scutellarin durch Einlegen des Materials in 1—5% HCl krystallinisch abscheiden. $Ba(OH)_2$ gibt mit Scutellarin eine rostrote Färbung, die beim Hinzufügen von Bromwasser in Grün umschlägt. Besonders reichlich tritt Scutellarin auf in Laubblatt und Kelch. In den Samen fehlt es; Keimlinge bilden nach STRECKER Scutellarin nur am Lichte.

Aus dem Rhizom von Alpinia officinarum schied BRANDES (1) 1839 das später als Flavonderivat erkannte Kämpferid ab. JAHNS (2) zeigte, daß noch ein zweiter ähnlicher Stoff daraus zu gewinnen sei, den er Galangin nannte. Eine weitere durch JAHNS unterschiedene Substanz des Alpiniarhizoms, das Alpinin, konnte TESTONI (3) nicht aufrecht halten, doch wies dieser Forscher Galangin-Methylester in Alpiniarhizom nach. Kämpferid hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_6$ und hat nach den Untersuchungen von KOSTANECKI (4) und TESTONI die Konstitution eines 1-, 3-Dioxy-4'-Methoxyflavons. Es ist der Methylester des verbreitet nativ vorkommenden Kämpferols $C_{15}H_{10}O_6$

Kämpferol

Kämpferid

Das Galangin $C_{15}H_{10}O_5$ entspricht dem Schema

Galangin

Galanginmethylester ist wahrscheinlich:

1) BRANDES, Lieb. Ann., *18*, 81 (1839). — 2) E. JAHNS, Ber. chem. Ges., *14*, 2807 u. 2385 (1881). — 3) G. TESTONI, Gazz. chim. ital., *30*, II, 327 (1900). — 4) F. HERSTEIN u. KOSTANECKI, Ber. chem. Ges., *32*, 318 (1899). CIAMICIAN u. SILBER, Ebenda, 861 u. 995. Synthese: KOSTANECKI, LAMPE u. TAMBOR, Ebenda, *37*, 2096 (1904).

Auch Galangin wurde synthetisch dargestellt (1). Kämpferol ist ein ziemlich verbreiteter Pflanzenstoff. PERKIN (2) zeigte das Vorkommen in den Blüten von Delphinium Consolida und D. Zalil. Neben Quercetin ist es in den Blüten von Prunus spinosa vorhanden. Die Beeren von Rhamnus cathartica enthalten Kämpferol als Hauptbestandteil (= Rhamnolutin von TSCHIRCH-POLACCO) und Kämpferolmethylester (= Rhamnocitrin TSCHIRCH) (3). Nachgewiesen ist es weiter in Alpiniarhizom (4), bei Polygonum tinctorium und Rumex Ecklonianus (5), sowie in Senna-Blättern (6). Im Java-Indigo findet es sich nach PERKIN (7) als Rhamnosid; Kämpferitrin $C_{24}H_{30}O_{11}$, $3\frac{1}{2}\,H_2O$ bisher nur aus den Blättern der Indigofera arrecta bekannt. Das von ZWENGER und DRONKE (8) in den Blüten von Robinia Pseudacacia gefundene, ursprünglich als Quercitrin angegebene, dann als besonderes Glucosid Robinin erkannte Flavonglucosid $C_{33}H_{40}O_{19}$ ist, wie SCHMIDT und WALJASCHKO (9) zeigten, eine Verbindung des Kämpferols mit Rhamninose, indem das früher unterschiedene Robigenin tatsächlich mit Kämpferol identisch ist. In den Tinnevelly-Senna-Blättern von Cassia angustifolia Vahl findet sich nach TUTIN (6) neben freiem Kämpferol ein neues Glucosid Kämpferin, das bei der Hydrolyse 2 Äquiv. d-Glucose und 1 Äquiv. Kämpferol liefert.

Nach BARGAGLI-PETRUCCI (10) enthalten auch die Cotyledonen des ruhenden Robiniasamens Robinin, nicht mehr aber die Keimlinge.

Das Lotoflavin, der Paarling des Nitrilglucosides in Lotus arabicus DUNSTAN und HENRY (11) (vgl. S. 216), wird aus seiner Verbindung mit Maltosecyanhydrin durch das in der Pflanze enthaltene Enzym Lotase frei gemacht. Lotoflavin $C_{15}H_{10}O_6$ ist isomer zu Luteolin und Fisetin:

O OH
OH · · OH
OH CO

. Es liefert in der Kalischmelze Phloroglucin und β-Resorcylsäure. Die Konstitution von Lotusin selbst wäre:

O OH
$C_{11}H_{21}O_{10}$ · CH · O · · OH
CN
OH CO

---

1) KOSTANECKI, LAMPE u. TAMBOR, Ber. chem. Ges., *37*, 2803 (1904). — 2) PERKIN u. WILKINSON, Journ. Chem. Soc., *81*, 585 (1902); Proc. Chem. Soc., *16*, 182 (1900). — 3) PERKIN u. PHIPPS, Journ. Chem. Soc., *85*, 56 (1904). — 4) N. WALJASCHKO, Arch. Pharm., *247*, 447 (1909). — 5) FR. TUTIN u. CLEWER, Journ. Chem. Soc., *97*, 1 (1910). — 6) FR. TUTIN, Ebenda, *103*, 2006 (1913). — 7) A. G. PERKIN, Proc. Chem. Soc., *20*, 172 (1904); *22*, 199 (1906); Journ. Chem. Soc., *91*, 435 (1907). — 8) ZWENGER u. DRONKE, Lieb. Ann., Suppl., I, p. 257 (1861). PERKIN, Proc. Chem. Soc., *17*, 87 (1901); Journ. Chem. Soc., *81*, 473 (1902). E. SCHMIDT, Apoth.-Ztg., *16*, 357 (1901). — 9) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., *242*, 210 (1904). N. WALJASCHKO, Chem. Zentr. (1904), I, p. 1609; Arch. Pharm., *247*, 447 (1909). — Ein Isomeres zu Kämpferol: ST. v. KOSTANECKI u. B. SCHREIBER, Ber. chem. Ges., *38*, 2748 (1905). — 10) G. BARGAGLI-PETRUCCI, Nuov. Giorn. Bot. Ital., *13*, 158 (1906). — 11) W. R. DUNSTAN u. HENRY, Proc. Roy. Soc., *67*, 224; *68*, 374; Chem. News, *84*, 26 (1901).

Die Blüten von Trifolium pratense lieferten Fr. POWER und SALWAY (1) das Glucosid Trifolin $C_{22}H_{22}O_{11}$, welches bei der Hydrolyse in Rhamnose und das Tetraoxyflavonderivat Trifolitin $C_{16}H_{10}O_6$ oder $C_{16}H_6O_6(OH)_4$ zerfällt.

Aus der Rinde einer anscheinend mit Prunus emarginata verwandten Art, die amygdalinfrei ist, isolierte H. FINNEMORE (2) ein Flavonglucosid, das Prunitrin, dessen Aglucon das wahrscheinlich der Formel

O
H_3CO · · OH
OH CO

entsprechende Prunetin $C_{16}H_{12}O_5$ ist. Es gibt bei der Kalischmelze p-Oxyphenylessigsäure und ein Phloroglucinderivat. Nach ASAHINA (3) führt die Rinde von Prunus Pseudocerasus Lindl. var. Sieboldtii Max. ein weiteres Glucosid: Sakuranin $C_{22}H_{24}O_{10}$, dessen Aglucon Sakuranetin ein farbloser Stoff $C_{16}H_{14}O_5$ ist, löslich in Alkali mit intensiv gelber Farbe. Es enthält eine (OCH_3)-Gruppe, gibt in der Kalischmelze Essigsäure, p-Oxybenzoësäure und Phloroglucin. Es ist mit d-Glucose gepaart.

Der Alkoholextrakt aus Micromeria Chamissonis lieferte POWER und SALWAY (4) gelbe Krystalle eines anscheinend neuen Flavonderivates Xanthomicrol $C_{15}H_{10}O_4(OH)_2$, ein Dioxyflavon.

Nach ITO (5) enthält das Farbholz „Doss" der japanischen Ilex Mertensii das Dossetin, gelbe Nadeln der Zusammensetzung $C_{15}H_9O_5$, $F = 271^0$. Der von AULD und PRICKLES (6) studierte schwefelgelbe Farbstoff im Holze von Xanthoxylum flavum soll wahrscheinlich ein Ätherlacton $C_{14}H_{12}O_3$ sein. Ob eine Beziehung zu Chalkon- und Flavonkörpern besteht, ist unbekannt. Die Kalischmelze ergibt Buttersäure.

Die wichtigen Farbstoffe aus dem Kernholz der Rot- und Blauholz liefernden Caesalpiniaceen weichen in besonderer Weise von den besprochenen Flavonderivaten ab. Das Hämatoxylin, ein farbloser krystallinischer Stoff, bisher nur vom Kernholz des Haematoxylon campechianum bekannt, (1812, CHEVREUL, ERDMANN, PREISSER) (7), geht durch Oxydation sehr leicht in das dunkelrot gefärbte Hämatein über. Es entspricht der Formel $C_{16}H_{14}O_6$, $3H_2O$ und erinnert in seinen Reaktionen an die Flavonderivate. Sehr nahe steht ihm das Brasilin, der Farbstoff des Kernholzes verschiedener Caesalpinia-Arten: echinata (Fernambukholz) und Sappan; es ist gleichfalls von CHEVREUL zuerst dargestellt. Bei seiner Oxydation entsteht das kirschrot gefärbte Brasilein, $C_{16}H_{12}O_5$, H_2O. Brasilin entspricht der Formel $C_{16}H_{14}O_5$. Das Verhalten von Hämatoxylin und Brasilin in der

---

1) FR. B. POWER u. A. H. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *98*, 231; Chem. News, *101*, 78 (1910). — 2) H. FINNEMORE, Pharm. Journ. (4), *31*, 604 (1910). — 3) Y. ASAHINA, Arch. Pharm., *246*, 259 (1908). — 4) FR. B. POWER u. A. H. SALWAY, Journ. Amer. Chem. Soc., *30*, 251 (1908). — 5) E. ITO, Journ. Coll. Engin. Tokyo, *4*, 57 (1908). — 6) S. J. M. AULD u. S. PRICKLES, Journ. Chem. Soc., *101*, 1052 (1912). — 7) CHEVREUL, Ann. de Chim., *66*, 225 (1808); *81*, 128 (1812); *82*, 53 u. 126. O. L. ERDMANN, Journ. prakt. Chem., *26*, 193 (1842). PREISSER, Berzelius' Jahresber., *24*, 508 (1845). Bastardblauholz von Jamaika: DRABBLE u. NIERENSTEIN, Collegium (1907), p. 211. Über die Farbhölzer und ihre Stammpflanzen: J. H. HOLLAND, Kew. Bull. Misc. Inform., Nr. 9. p. 210 (1916).

Kalischmelze, und andere Reaktionen dieser Substanzen führten Herzig (**1**) sowie Perkin (**2**) zur Ansicht, daß beide Stoffe mit Flavonderivaten zusammenhängen und daß diese Chromogene zum Hämatein und Brasilin im Verhältnis von sekundären Alkoholen zu Ketonen stehen. Letzterer Punkt erfuhr von Kostanecki (**3**) eine wichtige Korrektur durch den Hinweis darauf, daß dem Hämatein und Brasilein eine chinoide Struktur zuzuschreiben sei.

In der Kalischmelze liefert Brasilin Resorcin und Protocatechusäure, während man aus Hämatoxylin statt Resorcin Pyrogallol erhält. Perkin konnte Brasilin in Fisetol, das Spaltungsprodukt des Fisetins, überführen. Herzig gelang zuerst die Rückverwandlung von Brasilein in Brasilin. Daß in beiden Stoffen die Gruppierung Benzylchromen:

O
CH
CH
CH—$CH_2 \cdot C_6H_5$

anzunehmen ist, haben Kostanecki und seine Schüler nachgewiesen. Kostanecki und Rost haben für diese Stammgruppe des Brasilins und Hämatoxylins den Namen „Rufen" vorgeschlagen. Die weiteren Arbeiten von Perkin (**4**) über die Konstitution der Brasilingruppe haben ergeben, daß wahrscheinlich folgende Gruppierung in beiden Stoffen anzunehmen ist.

HO, O, CH_2, C(OH), CH, CH_2, OH, OH

Brasilin

OH, HO·, O, CH_2, C(OH), CH, CH_2, OH, OH

Hämatoxylin

---

1) J. Herzig, Monatsh. Chem., *11*, *15*, *16*, 906 (1895); *19*, 738 (1899); *20*, 461 (1900); *22*, 207 (1901); *23*, 165 (1902); *25*, 871 (1904); Ber. chem. Ges., *36*, 2319, 2713, 3951 (1903); *37*, 631 (1904). — **2**) A. W. Gilbody u. Perkin, Proc. Chem. Soc., *15*, 27, 75, 241 (1899); *16*, 105 (1900); *17*, 257 (1901); Journ. Chem. Soc., *79*, 1396 (1902). Perkin u. Yates, Ebenda, *81*, 235 (1902); Proc. Chem. Soc., *18*, 147 (1902); Journ. chem. Soc., *81*, 1008, 1040, 1057 (1902). Perkin, Ber. chem. Ges., *35*, 2946 (1902); *36*, 840 (1903). — **3**) Feuerstein u. Kostanecki, Ebenda, *32*, 1024 (1899); Chem. Zentr. (1900), I, 133 u. 606. Kostanecki u. Lampe, Ber. chem. Ges., *35*, 1667 (1902). Bollina, Kostanecki u. Tambor, Ebenda, p. 1675. Kostanecki u. Paul, Ebenda, 2608, 4285. Kostanecki u. Lloyd, Ebenda, *36*, 2193 (1903). Kostanecki u. Rost, Ebenda, 2202. — **4**) P. Engels u. Perkin, Proc. Chem. Soc., *22*, 132 (1906). Perkin u. Robinson, Ebenda, 160; Journ. Chem. Soc., *91*, 1073 (1907); Proc. Chem. Soc., *23*, 149 (1907); Journ. chem. Soc., *93*, 489 (1908); Ebenda, 1115; *95*, 381 (1909). Ferner: J. Herzig u. J. Pollak, Monatsh. Chem., *27*, 743 (1906); Ber. chem. Ges., *39*, 265 (1906). Kostanecki, Ebenda, *41*, 2373 (1908); *42*, 822 (1909). Pfeiffer u. Grimmer, Ebenda, *50*, 911 (1917).

Für das Brasilein wäre voraussichtlich die Konstitution:

```
              O
          /\ / \
   HO·|     |    |CH2
      |     |    |C(OH)
       \/ \ /       \
            C        >CH2
            >------ /
           /        \
           \________/
           ·        ||
           HO       O
```

Die Farbstoffe aus der Santalingruppe, die gleichfalls von Leguminosen stammen, sollen bei den Anthracenderivaten behandelt werden.

Die Wurzel von Baptisia tinctoria könnte Flavonderivate enthalten. Nach v. SCHROEDER (**1**) kommen darin zwei Glucoside vor, Baptisin und Baptin. Nach GORTER (**2**) ist Baptisin $C_{26}H_{32}O_{14}$ und zerfällt bei der Hydrolyse in Rhamnose und Baptigenin $C_{14}H_{12}O_6$. Eine weitere Substanz, das Pseudobaptisin, $C_{27}H_{30}O_{14}$, läßt sich hydrolysieren in Pseudobaptigenin, dessen Na-Verbindung als $C_{15}H_{11}O_6Na \cdot H_2O$ analysiert wurde; daneben werden Rhamnose und d-Glucose abgespalten. Pseudobaptigenin enthält eine O_2CH_2-Gruppe (**3**).

Eine Reihe von Pflanzenstoffen, die noch unklar sind, seien nur kurz erwähnt. Dahin gehören die von WARDEN und HESSE (**4**) studierten quercitrinartigen Bestandteile der Cocablätter: Cocaflavin, Cocacitrin; das Thujin von ROCHLEDER und KAWALIER (**5**) im Laub der Thuja occidentalis ist nach PERKIN (**6**) mit Quercitrin identisch; Thujigenin ist keine wohldefinierte Verbindung, Thujetinsäure scheint wesentlich aus Quercetin zu bestehen; aber in Thuja kommt noch ein zweites nicht näher bekanntes Flavonderivat vor. Das Acacetin $C_{16}H_{12}O_5$ aus dem Laube der Robinia Pseudacacia nach PERKIN (**7**). Vielleicht auch der Spaltungsstoff des von SCHLAGDENHAUFFEN und REEB (**8**) aus Blättern und Samen von Cheiranthus Cheiri erhaltenen giftigen Glucosides, Cheiranthin. Das Mangostin $C_{20}H_{22}O_5$ aus den Fruchtschalen von Garcinia Mangostana nach SCHMID und LIECHTI (**9**). Ferner das Ilixanthin der Blätter von Ilex Aquifolium nach MOLDENHAWER (**10**); endlich auch die von GRESHOFF (**11**) beschriebenen gelben Rindenfarbstoffe: der gelbe Harzfarbstoff $C_{14}H_{13}O_5$ oder $C_{14}H_{11}O_4$ aus der Rinde von Ochna alboserrata Engl. und das Fagaragelb $C_{20}H_{20}O_9$ aus der Rinde einer Fagara-Art.

Ein vereinzeltes Vorkommen von Flavonderivaten bei Pilzen ist wohl beim Mutterkornsclerotium anzunehmen, wie schon S. 376 bemerkt wurde.

---

1) v. SCHROEDER, Just (1885), I, 55. — **2**) K. GORTER, Arch. Pharm., *235*, 30, 321, 494 (1897); *244*, 401 (1906); *245*, 561 (1907). — **3**) Mikrochemischer Nachweis von Baptisin: O. TUNMANN, Apoth.-Ztg., *30*, 272 (1915). — **4**) C. J. WARDEN, Chem. Zentr. (1888), I, 893. O. HESSE, Journ. prakt. Chem., *66*, 401 (1902). — **5**) ROCHLEDER u. KAWALIER, Ebenda, *74*, 8. — **6**) A. G. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *105*, 1408 (1914). — **7**) PERKIN, Proc. Chem. Soc., *16*, 46 (1900). — **8**) SCHLAGDENHAUFFEN u. REEB, Journ. de Pharm. Elsaß-Lothr. (1896), Nr. 7. M. REEB, Arch. exp. Pathol., *41*, 302 (1898). — **9**) W. SCHMID, Lieb. Ann., *93*, 83 (1855). LIECHTI, Arch. Pharm., *229*, 426 (1891). R. COMBS, Pharm. Rev., *15*, Nr. 5 (1897). — **10**) F. MOLDENHAWER, Lieb. Ann., *102*, 346 (1857). — **11**) GRESHOFF, Notizbl. kgl. bot. Garten Berlin (1900), Nr. 22.

Augenscheinlich betrifft, nach dem reaktionellen Verhalten zu urteilen, das von DRAGGENDORFF und PODWYSSOTZKY (1) aus Mutterkorn isolierte Scleroxanthin, angeblich $C_7H_7O_3$, einen solchen Stoff.

Einige interessante Substanzen stehen mehr oder weniger sicher in Beziehung zu den als wichtige Verwandte der Flavongruppe erwähnten Oxychalkonen. Außer Quercetin fand PODWYSSOTZKY (2) im Rhizom von Podophyllum peltatum in dem früher als „Podophyllin" bezeichneten Rohpräparate das krystallisierbare Pikropodophyllin, die amorphe Podophyllinsäure und das Podophyllotoxin. Nach UMNEY (3) sind bei Podophyllum Emodi dieselben Stoffe, aber in anderen quantitativen Verhältnissen zugegen. Auch nach den Untersuchungen von DUNSTAN und HENRY (4) ist in den Rhizomen aller Podophyllum-Arten der Hauptbestandteil das Podophyllotoxin $C_{15}H_{14}O_6$. Mit Alkali erhitzt, liefert dasselbe die Podophyllsäure $C_{15}H_{16}O_7$. Das Pikropodophyllin dürfte das Lacton dieser Säure sein. Podophyllsäure ist vermutlich die Oxycarbonsäure des Dimethoxy-Methylphenylhydro-γ-Pyrons

O, H_3CO, COOH, CH_3, HO, OCH_3, CO

Podophyllsäure

O, H_3CO, CO, O, CH_3, OCH_3, CO

Pikropodophyllin

Pikropodophyllin und Podophyllotoxin sind isomer. Nach dieser Vorstellung entspricht der Aufbau der Podophyllumstoffe einem Teile des C-Skelettes der Flavonkörper. DOTT (4) hält jedoch das Podophyllin aus Emodi für verschieden von dem Stoff aus P. peltatum, und bezweifelt die Existenz der Podophyllsäure. TUNMANN untersuchte mikrochemisch die Lokalisation der Podophyllumstoffe und fand dieselben ubiquitär im Parenchym verbreitet (5).

Der gelbe Farbstoff des Rhizoms der Curcuma-Arten und vielleicht auch anderer Zingiberaceen, das Curcumin, ist durch DAUBE (6) zuerst krystallinisch dargestellt worden. Die Formel des Curcumins, die JACKSON (7) mit $C_{14}H_{14}O_4$ angenommen hatte, ist, wie CIAMICIAN und SILBER (8) zuerst nachwiesen, richtig $C_{21}H_{20}O_6$. Die Reaktionen des Curcumins sind sehr analog jenen von Oxychalkonen, so daß KOSTANECKI (9) daraus die ersten Anhaltspunkte zur Aufklärung der Konstitution des Curcumins gewann. Die Konstitution des Curcumins (10) ist:

---

1) DRAGGENDORFF u. PODWYSSOTZKY, Arch. exp. Pathol., *6*, 172 (1876). — 2) V. PODWYSSOTZKY, Ebenda, *13*, 29 (1880). H. TANZEN, Arch. Pharm., *254*, 44 (1916). — 3) J. C. UMNEY, Pharm. Journ. (1892), p. 207; (4), *33*, 156 (1911). W. M. JENKINS, Journ. Ind. Engin. Chem., *6*, 671 (1914). — 4) D. B. DOTT, Pharm. Journ. (1904), p. 84, 20. Okt. 1906. L. DISQUÉ, Sitz.ber. Naturf. Ges. Rostock, *5*, 63 (1913). — 5) O. TUNMANN, Pharm. Zentr.Halle, *55*, 619 (1914). — 6) F. W. DAUBE, Ber. chem. Ges., *3*, 609 (1870). IWANOFF-GAJEWSKY, Ebenda, p. 624. — 7) C. L. JACKSON, Ebenda, *14*, 485 (1881); Amer. Chem. Journ., *4*, 77; Ber. chem. Ges., *15*, 1761 (1882); *17*, Ref. p. 332 (1884). JACKSON u. L. CLARKE, Ebenda, *39*, 2269 (1906); Amer. Chem. Journ., *39*, 696 (1908); *45*, 48 (1911). — 8) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. chem. Ges., *30*, 192 (1897). — 9) J. MILOBEDZKA, ST. V. KOSTANECKI u. V. LAMPE, Ebenda, *43*, 2163 (1910); *46*, 2235 (1913). — 10) Synthese des Curcumins: V. LAMPE, Ber. chem. Ges., *51*, 1347 (1918). G. HELLER, Ebenda, *50*, 1244 (1917). CH. GHOSH, Journ. Chem. Soc., *115*, 292 (1919).

$$\begin{array}{ccc} OCH_3 & & OCH_3 \\ HO\cdot\bigcirc & \cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot & \bigcirc\cdot OH \end{array}$$

Die $KMnO_4$-Oxydation liefert Vanillin. Als Spaltungsprodukt erhielt KOSTANECKI Ferulasäure, und Vanillinsäure durch Kochen mit KOH. Durch Kondensation von Vanillin mit Acetylaceton erhielt HELLER (1) das β-Isocurcumin, welches mit Alkali eine ähnliche Farbenreaktion wie die bekannte Curcuminreaktion, aber keine Borsäurereaktion zeigt. Das Turmerol aus der Curcumawurzel soll nach JACKSON und WARREN (2) die Zusammensetzung $C_{13}H_{18}O$ oder $C_{14}H_{20}O$ besitzen; mit HNO_3 oxydiert gibt es Toluylsäure, mit Kaliumbichromat Terephthalsäure.

Das Hypericin oder Hypericumrot, der rote Farbstoff der dunklen Punkte der Blumenblätter von Hypericum perforatum soll nach ČERNY (3) den Flavonderivaten nahe stehen; es hat die Formel $C_{16}H_{10}O_5$ und besitzt ein dem Hämoglobin ähnliches Spektrum. Nach O'NEILL und PERKIN (4) liegt aber in Hypericum nur Quercetin vor.

Um Flavonderivate kann es sich ferner handeln bei dem von MOLISCH (5) in Serratula tinctoria beobachteten Chromogen Serratulan, welches postmortal das gelbe Serratulin bildet; bei dem von demselben Forscher in der Epidermis von Linaria genistifolia aufgefundenen hesperidinartigen Körper (6); bei dem von WIMMER (7) in Geranium pratense u. a. Geraniaceen nachgewiesenen phenolartigen, gelbe Krystalle bildenden Stoff; dann in dem gelben krystallinischen Hyssopin, das TUNMANN (8) aus pilzkrankem Hyssopus isolierte, und welches Ähnlichkeit mit einem Stoff aus Capsella Bursa pastoris (9) zeigt; bei der citronengelben nichtglucosidischen eisenpositiven Substanz $C_{31}H_{32}O_{16}$. die HEYL, HART und SCHMIDT von den Blättern der Adonis vernalis angeben (10).

Nicht näher gekannt ist das krystallinische Flemingin, der Farbstoff der Fruchtdrüsen von Flemingia congesta, $C_{12}H_{12}O_3$, dem etwas Homoflemingin beigemengt ist; es kommt auch in den „Waras"früchten von Flem. Grahamiana W. u. A. vor nach HOOPER und PERKIN (11). Die von MACCHIATI (12) aus Fichtenzapfen isolierten gelben Farbstoffe; sodann das Trichosanthin, ein dunkelgrünes Pigment aus dem Fruchtfleische der javanischen Trichosanthes pubera, welches nach TSCHIRCH (13) vom Chlorophyll ganz verschieden ist.

Fraglich sind ferner der von BARBIERI (14) aus Weizenkörnern dargestellte Farbstoff Blein, sowie das Zeochin von SUAREZ (15) ein krystallisierbarer blaufluorescierender Farbstoff aus Maiskörnern.

---

1) G. HELLER, Ber. chem. Ges., *47*, 887 u. 2998 (1914). Über das dem Curcumin isomere „Rosocyanin" vgl. CLARKE u. JACKSON, Amer. Chem. Journ., *39*, 696 (1908). — 2) JACKSON u. WARREN, Ebenda, *18*, 111 (1896). — 3) C. ČERNY, Ztsch. physiol. Chem., *73*, 371 (1911). KOZNIEWSKI, Bot. Zentr., *126*, 506 (1913). KEEGAN, Chem. News, *111*, 290 (1915). — 4) P. O'NEILL u. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *113*, 125 (1918). — 5) H. MOLISCH, Ber. bot. Ges., *34*, 554 (1916). — 6) MOLISCH, Ebenda, *35*, 99 (1917). — 7) CHR. WIMMER, Ebenda, p. 591. — 8) O. TUNMANN, Pharm. Post, *50*, 773 (1917). — 9) TUNMANN, Apoth.-Ztg., *32*, 549 (1917). — 10) HEYL, HART u. SCHMIDT, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 436 (1918). — 11) D. HOOPER, Pharm. Journ. (3), *18*, 213 (1890). PERKIN, Journ. Chem. Soc., *73*, 660 (1898). — 12) MACCHIATI, Nuov. Giorn. Bot. Ital., *21*, 423 (1889). — 13) TSCHIRCH, Pharm. Zentr.Halle (1892), p. 499. — 14) BARBIERI, Compt. rend., *159*, 431 (1914). — 15) P. SUAREZ, Biochem. Ztsch., *77*, 17 (1916).

§ 2.

Anthracenderivate.

Daß man bei der Reduktion mit Zinkstaub aus einer ganzen Reihe von Pflanzenstoffen, wie Purpurin, Chrysophansäure, Aloin, Anthracenderivate erhält, haben 1868 zuerst GRAEBE und LIEBERMANN (**1**) gezeigt. Wir dürfen also als Stammgruppe in der Konstitution solcher Substanzen den Anthracenring voraussetzen. Die vielen in der Folgezeit als Abkömmlinge des Anthracens erkannten Pflanzenstoffe teilen mit den genannten die Eigentümlichkeit der gelben oder roten Färbung. Die Alkalisalze gelber Anthracenfarbstoffe bilden rote Lösungen. Für den Wirbeltierorganismus sind sie meist toxisch. Manchen Pflanzenfamilien wie den Polygonaceen, Leguminosen, Rhamnaceen, Rubiaceen sind solche Farbstoffe besonders oft eigen, doch handelt es sich um Vorkommnisse, welche weit verbreitet sind. Sogar den Flechten und Pilzen sind derartige Farbstoffe nicht selten zu eigen. Bei Algen, Moosen und Farnpflanzen sind aber noch keine gefunden.

Die in der Rede stehenden Substanzen sind teils direkt vom Kohlenwasserstoff Anthracen $C_{14}H_{10}$ herzuleiten und sind Alkylderivate desselben usw., oder sie leiten sich ab vom symmetrischen Diketon des Anthracens, dem Anthrachinon:

CO

CO ; Anthracen: 8 CH 1, 7, 2, 6, 3, 5 CH 4

Die Anthrachinonkörper sind besonders biochemisch wichtig. Sie geben Farbenreaktionen mit Polyphenolen (**2**).

Viele Anthracenfarbstoffe fluorescieren und zeigen intensive photodynamische Wirkungen auf Tier- und Pflanzenzellen. Viele sind lichtempfindlich. Die Photoprodukte aus Anthracencarbonsäuren fluorescieren nicht (**3**). Spektroskopisch sind die Anthracenfarbstoffe mehrfach eingehend untersucht worden (**4**).

Chrysophansäure oder Chrysophanol. Ursprünglich wurde von ROCHLEDER und HELDT (**5**) 1843 diese Benennung dem gelben Farbstoff aus der Flechte Xanthoria parietina verliehen, mit welchem SCHLOSSBERGER und DÖPPING (**6**) 1844 ihren in Rheum gefundenen Stoff identisch erklärten. Als sich diese Identität nicht bewahrheitete, zog man es vor, das färbende Prinzip der Xanthoria anders zu nennen (nach HESSE (**7**) Physcion, vgl. p. 385) und die Bezeichnung Chrysophansäure dem Rhabarberstoff zu belassen. Die Chrysophansäure aus Rheum ist identisch mit der als Rumicin,

---

1) GRAEBE u. C. LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., *1*, 104 (1868). — **2**) E. P. ALVAREZ, Chem. News, *94*, 297 (1906); Pharm. Journ. (1907), 5. Jan. Reduktion von Oxyanthrachinonen: Y. HIROSÉ, Ber. chem. Ges., *45*, 2474 (1912). M. PRUD'HOMME, Bull. Soc. Chim. (3), *35*, 71 (1905). K. H. MEYER, Lieb. Ann., *420*, 113 (1920) — **3**) F. WEIGERT u. L. KUMMERER, Ber. chem. Ges., *47*, 898 (1914. — **4**) G. OTTENBERG, Dissert. Bern 1904. R. MEYER u. O. FISCHER, Ber. chem. Ges., *46*, 85 (1913). — **5**) ROCHLEDER u. HELDT, Lieb. Ann., *48*, 12 (1843). — **6**) J. SCHLOSSBERGER u. O. DÖPPING, Ebenda, *50*, 196 (1844). — **7**) O. HESSE, Ebenda, *388*, 97 (1912).

Lapathin, bezeichneten Substanz aus Rumex-Arten, z. B. bei RIEGEL (1) und auch die von HOOPER und HESSE (2) in der Wurzel von Rumex nepalensis gefundene als Rumicin benannte Substanz hat später HESSE mit Chrysophansäure identifiziert. Aus Rumex obtusifolius gewannen TSCHIRCH und WEIL (3) Chrysophansäure, aus Rum. Ecklonianus, nebst Chrysophanoldimethyläther TUTIN und CLEWER (4). Chrysophansäure findet sich ferner in den Sennablättern des Handels von verschiedenen indischen Cassia-Arten. Sodann wurde sie angegeben von der Rinde von Rhamnus Frangula (5) und cathartica (6). TUTIN und CLEWER (7) fanden endlich in den oberirdischen Teilen der Euphorbiacee Cluytia similis Müll. Arg. Chrysophansäure. Meist lieg' freie Chrysophansäure neben glucosidisch gebundener vor. Im Rhabarber wiesen KUBLI und DRAGGENDORFF (8) nach, daß hier Chrysophansäureglucosid vorkommt, das sie als Chrysophan bezeichneten. Nach GILSON (9) wäre es besser als Chrysophanein zu benennen; die vier Hauptglucoside in der Rheumwurzel, die GILSON als Chrysophanein, Rheochrysin, Emodinglucosid und Rheinglucosid beschrieb, scheinen in lockeren Bindungskomplexen vorzukommen, weswegen der genannte Forscher die Gesamtheit aller dieser Glucoside mit einem besonderen Namen: Rheopurgarin, bezeichnet hat. Das Rhein. crystallis des Handels ist fast vollkommen reine methoxylfreie Chrysophansäure (10). Aus Sennablättern gewannen TSCHIRCH und HIEPE (11) das Glucosid, in den Samen von Cassia glauca Lam. fand es GRESHOFF (12). Die Menge der vorhandenen Chrysophansäure übersteigt in keinem Falle 1—1,5% der Trockensubstanz.

Chrysophansäure $C_{15}H_{10}O_4$ ist in kochendem Wasser wenig, in kochendem Alkohol besser, am besten in Benzol löslich. Konzentrierte H_2SO_4 löst sie mit roter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fällt unveränderte Chrysophansäure in gelben Flocken aus. Wässerige Alkalien lösen Chrysophansäure mit schön roter Farbe (13). Sie schmilzt nach Reinigung von Methylderivaten bei 224° (14). LIEBERMANN und FISCHER (15) erkannten die Chrysophansäure als Methyldioxyanthrachinon. Die genaue Bestimmung ihrer Konstitution als β-Methylanthracenderivat geschah erst in neuerer Zeit durch O. FISCHER, OESTERLE und LÉGER (16). Es handelt

1) RIEGEL, Berzelius Jahresber., *22*, 464 (1843). Vgl. JUMEAU, Bull. Sci. Pharm., *23*, 97 (1916). Rumex sanguineus: KEEGAN, Chem. News, *114*, 74 (1916). Rumex pulcher: EMMANUEL, Schweiz. Apoth.-Ztg., *55*, 589 (1917). Rumex crispus: BEAL u. OKEY, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 693 (1919). — 2) HESSE, Lieb. Ann., *291*, 305 (1896); Ber. chem. Ges., *29*, 325 (1896); Ber. pharm. Ges., *8*, 244. — 3) A. TSCHIRCH u. F. WEIL, Arch. Pharm., *250*, 20 (1912), — 4) FR. TUTIN u. CLEWER, Journ. Chem. Soc., *97*, 1 (1910). — 5) AWENG, Apoth.-Ztg., *15*, 537 (1900); *16*, 257 u. 538 (1901); *17*, 372 (1902). — 6) A. TSCHIRCH u. H. BROMBERGER, Arch. Pharm., *249*, 218 (1911). — 7) FR. TUTIN u. CLEWER, Journ. Chem. Soc., *101*, 2221 (1912). — 8) M. KUBLI u. DRAGGENDORFF, Ber. chem. Ges., *18*, Ref. p. 338 (1885). — 9) EU. GILSON, Les principes purgants de la rhubarbe de Chine, Gand 1905; Mém. Acad. Roy. méd. Belgique 1903; Arch. internat. Pharm. et Thér., *14*, 453 (1905). Über Rheum-Chrysophanein ferner: A. TSCHIRCH u. P. A. EIJKEN, Schweiz. Wochsch. Pharm. (1904), Nr. 40. TSCHIRCH u. CRISTOFOLETTI, Arch. Pharm., *243*, 443 (1905). TSCHIRCH u. EDNER, Ebenda, *245*, 139 (1907). O. HESSE, Journ. prakt. Chem., *77*, 321 (1908). FR. TUTIN u. CLEWER, Journ. Chem. Soc., *99*, 946 (1911). P. EIJKEN, Dissert. Bern (1904). J. A. EDNER, Dissert. Bern (1907). TSCHIRCH u. M. RUSZKOWSKI, Arch. Pharm., *251*, 121 (1913). TSCHIRCH, Heil- u. Gewürzpfl., *3*, 10 (1919). — 10) OESTERLE u. HAUGSETH, Ebenda, *251*, 550 (1913). — 11) TSCHIRCH u. E. HIEPE, Ebenda, *238*, 435 (1900). Negative Befunde bei FR. TUTIN, Journ. Chem. Soc., *103*, 2006 (1913). — 12) M. GRESHOFF, Ber. chem. Ges., *23*, 3527 (1890). — 13) Reaktionen: E. M. BAILEY, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 320 (1914). — 14) O. A. OESTERLE, Arch. Pharm., *243*, 434 (1905). — 15) C. LIEBERMANN u. O. FISCHER, Ber. chem. Ges., *8*, 1102 (1875). — 16) O. A. OESTERLE, Arch. Pharm., *249*, 445 (1911). E. LÉGRE, Compt. rend., *154*, 281 (1912); Journ. Pharm. et Chim. (7), *5*, 281 (1912). O. FISCHER, F. FALCO u. H. GROSS, Journ. prakt. Chem., *83*, 208 (1911).

sich um das Dioxy-1-,8-,methyl-3,-anthrachinon:

OH CO OH

· CH_3

CO

Für das Physcion aus Xanthoria wurde durch HESSE (1) nachgewiesen, daß es ein β-Methylanthracenderivat ist. Beim Entmethylieren entsteht Emodin; es ist mithin Emodinmethyläther. Das früher unterschiedene Protophyscion ist zu streichen.

Die Methylchrysophansäure im Rhabarber, welche HESSE, sowie TSCHIRCH und HEUBERGER (2) angenommen hatten, kommt daselbst nach OESTERLE (3) nicht vor, es handelt sich vielmehr um Emodinmethyläther.

Das Emodin wurde 1869 von ROCHLEDER (4) im Rhabarber zuerst als Begleitstoff der Chrysophansäure nachgewiesen; es kann von derselben durch seine Schwerlöslichkeit in Benzol abgetrennt werden (5). Das im Rhabarber vorkommende Emodinglucosid hat GILSON studiert (6). Rheum palmatum enthält nach TSCHIRCH (7) am meisten Emodin; bei Rh. Rhaponticum L. fehlt es überhaupt. Auch in Rumex findet sich Emodin. Bei R. obtusifolius fand es TSCHIRCH (8) größtenteils in Glucosidform. In R. Ecklonianus fand TUTIN (9) Emodin. Sonst noch angegeben für Rum. aegyptiacus L., conglomeratus Murr., dentatus L., hastatus L. und vesicarius. TUNMANN (10) wies durch die Mikrosublimationsmethode bei Rumex Emodin nach. Bei Polygonum, wo Emodinglucosid speziell bei P. cuspidatum und dumetorum nachgewiesen worden ist (11), hat man dasselbe als Polygonin bezeichnet. Es ist aber möglich, daß es mit dem Rheum-Emodinglucosid identisch ist (12). PERKIN (13) hat das Glucosid von Pol. cuspidatum als Cuspidatin unterschieden. Für Pol. cuspidatum gaben GORIS und CRÉTÉ 0,676% Emodingehalt an, in der trockenen Rinde 1,2%, im Mark 1,4%. Es ist besonders im Rinden- und Bastparenchym, in den Markstrahlen und im Marke lokalisiert.

In der Rinde der Rhamnus-Arten: cathartica, japonica, Frangula, Purshiana u. a. ist Emodin, ebenso wie in den Früchten, als Rhamnosid: Frangulin, Rhamnoxanthin usw. zugegen. Man wird dafür am besten den Namen Frangulin generell beibehalten (14). Das Emodin aus Rhamnus

---

1) O. HESSE, Lieb. Ann., *388*, 97 (1912). — 2) O. HESSE, Journ. prakt. Chem., *77*, 321 (1908). TSCHIRCH u. HEUBERGER, Arch. Pharm., *240*, 596 (1902). — 3) O. A. OESTERLE, Ebenda, *243*, 434 (1905); *248*, 476 u. 492 (1910). Auch Journ. prakt. Chem., *85*, 230 (1912). — 4) ROCHLEDER, Ber. chem. Ges., *2*, 373 (1869). — 5) WARREN DE LA RUE u. MÜLLER, Journ. prakt. Chem., *73*, 441. Krystallisier. Pyridinsalze bei Emodin, Chrysophansäure, Rhein: OESTERLE, Arch. Pharm., *253*, 327 (1915). — 6) E. GILSON, Arch. int. Pharm. et Thér., *14*, 453 (1905). — 7) A. TSCHIRCH u. P. A. EIJKEN, Schweiz. Woch.sch. Pharm. (1904), N.. 40 (1905). TSCHIRCH u. EDNER, Arch. Pharm., *245*, 139 (1907). P. EIJKEN, Dissert. Bern (1904). J. A. EDNER, Dissert. Bern (1907). TSCHIRCH u. RUSZKOWSKI, Arch. Pharm., *251*, 121 (1913). — 8) A. TSCHIRCH u. F. WEIL, Ebenda, *250*, 20 (1912). — 9) FR. TUTIN u. CLEWER, Journ. Chem. Soc., *97*, 1 (1910). Wenig Emodin in Rum. crispus: BEAL u. OKEY, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 693 (1919). — 10) O. TUNMANN, Apoth.-Ztg., *27*, 918 (1912). — 11) A. GORIS u. L. CRÉTÉ, Bull. Sci. Pharm., *14*, 698 (1907). O. TUNMANN, Pharm. Zentr.Halle (1906), p. 843. — 12) Rheumemodin bei Polyg. sachalinense und convolvulus: STEENHAUER, Pharm. Weekbl., *56*, 1084 (1919). — 13) PERKIN, Chem. News, *72*, 278; Journ. Chem. Soc. (1895), I, p. 1084. — 14) Lit. J. WARIN, Journ. Pharm. et Chim. (6), *22*, 12 (1905). OESTERLE u. TISZA, Arch. Pharm., *246*, 112 (1908). N. KRASSOWSKI, Journ. russ. phys.chem. Ges., *45*, 188 (1913); *46*, 1067 (1914).

Frangula und Rh. Purshiana ist identisch (**1**). Daneben findet sich auch freies Emodin. Dieses ist identisch mit der Frangulinsäure älterer Autoren (**2**). Während für Frangulin die Formel $C_{21}H_{20}O_9$ angenommen wird, welche 1 Äqu. Rhamnose einschließt, gibt KRASSOWSKI (**3**) für das von ihm aus den Früchten von Rhamnus cathartica dargestellte Rhamnocarthartin an, daß es 2 Äqu. Rhamnose liefert und der Formel $C_{27}H_{30}O_{14}$, ½ aqu. entspricht. Nach TUNMANN (**4**), der die Lokalisation der Faulbaumglucoside mittels der Kalkwasser-Reaktion verfolgte, ist die Reaktion in älteren Rinden und Stengeln am stärksten, im April bis Juni am meisten ausgeprägt, auch im Knospengewebe.

Für die Leguminosen ist das Vorkommen von Emodin zweifelhaft. Vor allem haben die Untersuchungen über die Senna-Stoffe durch TSCHIRCH und HIEPE, sowie TUTIN (**5**) ergeben, daß hier Aloeemodin, Rhein, vielleicht noch andere Anthracenstoffe vorliegen. Es dürften sich auch die Angaben HOOPERS (**6**) über Cassia, Cynometra auf andere Anthrachinonderivate beziehen. Ebenso zweifelhaft ist Emodin bei Rhinacanthus, Xyris, und nach PECKOLT (**7**) bei Xanthoxylum Tinguassiuba St. Hil.

Emodin ist stets in viel geringerer Menge vorhanden als die begleitende Chrysophansäure. Emodinhaltige Drogen liefern mit Benzol oder Petroläther eine gelbe Lösung, welche sich mit NH_3 kirschrot färbt. Diese von BORNTRÄGER (**8**) aufgefundene Reaktion ist nach TSCHIRCH (**9**) zwar den anderen natürlich vorkommenden Oxyanthrachinonen gleichfalls eigen, kommt aber nicht allen synthetisch gewonnenen zu. Zur Isolierung des Emodins empfiehlt COMBES (**10**) die von ihm auch für andere Chinone angewendete Nickelacetat-Methode.

Emodin ist ein Methyltrioxyanthrachinon $C_{15}H_{10}O_5$. Durch die Arbeiten von O. FISCHER und von OESTERLE (**11**) steht sicher, daß es wie Chrysophansäure ein β-Methylanthracenderivat ist, und daß es drei am Kern stehende OH-Gruppen besitzt (Unterschied vom Aloeemodin). Eine OH-Gruppe hat β-Stellung, die zwei anderen α-Stellung. Unter Vor-

1) A. TSCHIRCH u. J. F. A. POOL, Arch. Pharm., *246*, 315 (1908). — **2**) C. LIEBERMANN u. M. WALDSTEIN, Ber. chem. Ges., *9*, 1775 (1876). CASSELMANN, Lieb. Ann., *104*, 77 (1857). KEUSSLER, Sitz.ber. Dorpat. Naturf. Ges. (1877). FAUST, Lieb. Ann., *165*, 229. T. E. THORPE u. MILLER, Journ. Chem. Soc. (1892), I, 1; Chem. News, *64*, 305 (1891). THORPE u. ROBINSON, Ebenda, *61*, 22 (1890); Journ. chem. Soc., *57*, 38 (1890). SCHWABE, Arch. Pharm., *226*, 569 (1888). E. AWENG, Apoth.-Ztg., *15*, 537 (1900); Journ. de Pharm. Elsaß-Lothr., *24* (1897); Apoth.-Ztg., *16*, 257, 538; *17*, 372 (1902). O. A. OESTERLE, Arch. Pharm., *237*, 699 (1900). — Darstellung: R. Combes, Bull. Soc. Chim. (4), *1*, 800 (1907). OESTERLE u. TISZA, Arch. Pharm., *246*, 432 (1908). OESTERLE u. SYPKENS-TOXOPÉUS, Ebenda, *249*, 311 (1911). TSCHIRCH u. BROMBERGER, Ebenda, p. 218 (1911). — **3**) N. KRASSOWSKI, Journ. russ. phys.chem. Ges., *40*, 1510 (1908). — **4**) O. TUNMANN, Pharm. Zentr.Halle, *48*, 99 (1907). Früchte von Rhamn. cathartica: TSCHIRCH u. POLACCO, Arch. Pharm., *238*, 473 (1900). Rhamn. japonica: SHIMOYAMA, Mitteil. med. Fakult. Tokyo, *3* (1894). Mikrochemie d. Rhamnusrinden ferner bei TUNMANN, Schweiz. Apoth.-Ztg., 1915, Nr. 23—24; Ebenda, *30*, 493 u. 642 (1915). — **5**) A. TSCHIRCH u. E. HIEPE, Arch. Pharm., *238*, 427 (1900). FR. TUTIN, Journ. Chem. Soc., *103*, 2006 (1913). — **6**) HOOPER, Just (1896), II, 479. — **7**) TH. PECKOLT, Ber. pharm. Ges., *9*, 162 (1899). — **8**) BORNTRÄGER, Ztsch. analyt. Chem. (1880), p. 165. — **9**) A. TSCHIRCH u. G. PEDERSEN, Arch. Pharm., *236*, 205 (1898); Ber. pharm. Ges. (1898), p. 174. CASPARIS, Schweiz. Apoth.-Ztg., *55*, 97 (1917). HUBBARD, Journ. Ind. Eng. Chem., *9*, 518 (1917). — **10**) R. COMBES, Bull. Soc. Chim. (4), *1*, 800 (1907). — **11**) O. FISCHER, FALCO u. GROSS, Journ. prakt. Chem., *83*, 208 (1911); *84*, 369 (1911). OESTERLE u. SYPKENS-TOKOPÉUS, Arch. Pharm., *249*, 311 (1911); Schweiz. Woch. Chem. u. Pharm. (1900), Nr. 5. F. TUTIN u. CLEWER, Proc. Chem. Soc., *25*, 200 (1910).

behalt ist die Strukturformel die folgende: (Strukturformel: Anthrachinon mit CO, CO; HO·, HO· links; ·CH_3, ·OH rechts)

Emodinmethyläther, wahrscheinlich ebenfalls als Glucosid, ist nach den neueren Erfahrungen ein häufiger Begleitstoff des Emodins. So isolierten TUTIN und CLEWER (1) aus Rumex Ecklonianus Methylemodin $C_{16}H_{12}O_5$ mit F = 197°, und TSCHIRCH und WEIL (2) aus Rumex obtusifolius. Aus Rhabarbersorten gewannen ihn OESTERLE und TSCHIRCH (3) (F 206—207°). Vom Rhizom des Gelsemium sempervirens gab MOORE (4) Emodinmonomethyläther an. Im Handels-Chrysarobin fanden ihn TUTIN und CLEWER (5). Methylemodinglucosid begleitet ferner in sehr kleiner Menge das Cuspidatin und findet sich nach PERKIN und HUMMEL (6) auch in der Wurzelrinde von Ventilago maderaspatana (Rhamnaceae).

EMMANUEL (7) unterschied das Emodin der Wurzel von Rumex pulcher als Pulcheremodin $C_{15}H_{10}O_5$; daneben fanden sich Chrysophansäure und die noch aufzuklärende Pulcherinsäure $C_{19}H_{18}O_4$, dunkelgelbe Krystalle, F 168°.

Noch nicht völlig geklärt ist der Rhabarberstoff, welchen TSCHIRCH (8) als Isoemodin, HESSE (9) als Rhabarberon beschrieben hat. Es scheint sich um ein Isomeres zum Emodin $C_{15}H_{10}O_5$ zu handeln. Ein gleicher Stoff findet sich von TSCHIRCH und BROMBERGER (10) auch von Rhamnus cathartica-Rinde angeführt. Vermutlich ist dieser Stoff kein konstanter Bestandteil der Rheumwurzel. TUTIN und CLEWER (11) sprachen die Meinung aus, daß diese Substanz möglicherweise mit Aloeemodin identisch sei. Von Rumexrhizomen sind durch HESSE (12) das Nepalin $C_{17}H_{14}O_4$, Nepodin $C_{18}H_{16}O_4$ und Lapodin $C_{18}H_{16}O_4$, bisher nicht aufgeklärte Substanzen, angegeben.

Nach HESSE würde auch das von TSCHIRCH aus Rheum Rhaponticum beschriebene Chrysopontin mit Rhabarberon identisch sein, und das Chrysorhapontin mit Chrysophansäure (13).

Das Rheochrysin $C_{22}H_{22}O_{10}$ ist ein von GILSON (14) im Rhabarber aufgefundenes Glucosid, gelbe Krystalle von F = 204°, welches bei der Hydrolyse Traubenzucker und Rheochrysidin $C_{16}H_{12}O_5$ liefert. Letzteres gehört zu den Methoxyanthrachinonen, seine Konstitution ist noch unbekannt. Anderwärts ist dieser Stoff bisher nicht nachgewiesen. Das vierte

---

1) FR. TUTIN u. CLEWER, Journ. Chem. Soc., *97*, 1 (1910). — 2) A. TSCHIRCH u. F. WEIL, Arch. Pharm., *250*, 20 (1912). Emodinmethyläther in Rumex crispus: BEAL u. OKEY, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 693 (1919); in Polygon. sachalinense: STEENHAUER, Pharm. Weekbl., *56*, 1084 (1919). — 3) OESTERLE u. JOHANN, Arch. Pharm., *248*, 476, 492 (1910). TSCHIRCH u. RUSZKOWSKI, Ebenda, *251*, 121 (1913). — 4) CH. W. MOORE, Journ. Chem. Soc., *97*, 2223 (1910). — 5) FR. TUTIN u. CLEWER, Ebenda, *101*, 290 (1912). O. HESSE, Lieb. Ann., *413*, 350 (1917). — 6) PERKIN u. HUMMEL, Journ. Chem. Soc., *65*, 923 (1894). — 7) E. J. EMMANUEL, Schweiz. Apoth.-Ztg., *55*, 589 (1917). — 8) TSCHIRCH u. EIJKEN, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm. (1904), Nr. 40 (1905). TSCHIRCH u. EDNER, Arch. Pharm., *245*, 139 (1907). P. EIJKEN, Dissert. Bern (1904). J. A. EDNER, Dissert. Bern (1907). A. TSCHIRCH, Festschr. f. A. v. VOGEL (1904), p. 106. — 9) HESSE, Lieb. Ann., *309*, 32 (1899); Journ. prakt. Chem., *77*, 321 (1908). — 10) TSCHIRCH u. H. BROMBERGER, Arch. Pharm., *249*, 218 (1911). — 11) FR. TUTIN u. CLEWER, Journ. Chem. Soc., *99*, 946 (1911). — 12) O. HESSE, Lieb. Ann., *291*, 305 (1896). — 13) Chrysopontin: A. TSCHIRCH u. J. EDNER, Arch. Pharm., *245*, 139 (1907). J. A. EDNER, Dissert. Bern (1907). — 14) E. GILSON, Arch. internat. Pha. et Thér., *14*, 453 (1905). OESTERLE u. U. JOHANN, Arch. Pharm., *248*, 476 (1910).

Anthrachinonglucosid des officinellen Rhabarbers ist das Rheinglucosid, selbst noch nicht rein dargestellt (**1**), doch ist das Aglucon, Rhein, welches durch HESSE (**2**) entdeckt worden ist, in seiner Natur genau sichergestellt. Rhein scheint bei Rh. Rhaponticum L. zu fehlen. Auch von Rumex und Polygonum wird es nicht angegeben, wo nur Chrysophanol, Emodin und Methylemodin nachgewiesen sind. Die letztere Mischung liegt wesentlich auch bei den Rhamnaceen vor. Das Rhein $C_{15}H_8O_6$, dessen Eigenschaften durch HESSE, OESTERLE, ROBINSON und SIMONSEN (**3**) studiert worden sind, gibt bei der Zinkstaubreduktion Anthracen, und ist eine Dioxyanthrachinoncarbonsäure, welche zum Aloeemodin in nächster Beziehung steht, da sie aus diesem (und aus Chrysophansäure) durch Oxydation erhalten wird. Chrysophanol, Aloeemodin und Rhein bilden nach den genannten Forschern eine zusammengehörende Reihe von Oxydationsstufen aus der Reihe der β-Methylanthracenderivate:

OH CO OH · CH_2OH CO — Aloeemodin

OH CO OH · CH_3 CO — Chrysophanol

OH CO OH · COOH CO — Rhein

Die Stellung der OH-Gruppen ist nach OESTERLE dieselbe wie im Chrysazin (1,8-Dioxyanthrachinon). Das „Rhein“ der älteren Autoren war eine nicht definierte Mischung aus verschiedenen „Anthraglucosiden“, wie TSCHIRCH die Glucoside der Anthrachinonderivate nennt, welche im Rhabarber vorkommen. Einige der von TSCHIRCH in neuerer Zeit aus Rheum Rhaponticum angegebenen Stoffe, wie Chrysopontin, Chrysorhapontin, bleiben noch zu klären.

Nach WASICKY (**4**) enthält das Rheumrhizom ein Enzym, welches die Anthraglucoside spaltet, Anthraglykosidase, und eine Oxydase; die freien Anthrachinonkörper scheiden sich nach längerem Liegen in Glycerin krystallinisch aus. Zur Mikrochemie der Rheumglucoside, besonders über die „Inclusen“ des Rheum-rhizoms vgl. die Angaben bei TUNMANN (**5**).

Das Aloeemodin und die verschiedenen Aloine bilden die wirksamen Bestandteile und Anthracenderivate der Handels-Aloesorten. Mit der Aloe befaßten sich seit LIEBIG, ROBIQUET, STENHOUSE, SCHUNCK (**6**) zahlreiche

---

1) A. TSCHIRCH u. P. A. EIJKEN, Schweiz. Woch.sch. Pharm. (1904), Nr. 40. TSCHIRCH u. EDNER, Arch. Pharm., *245*, 139 (1907). P. EIJKEN, Dissert. Bern (1904). E. GILSON, Arch. intern. Pharm. et Thér., *14*, 453 (1905). — **2**) HESSE, Lieb. Ann., *284*, 191 (1894); Ber. chem. Ges., *28*, Ref. p. 1058 (1895); Journ. prakt. Chem., *77*, 383 (1908). — **3**) HESSE, l. c. OESTERLE u. TISZA, Arch. Pharm., *246*, 432 (1908); Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *46*, 701 (1908). R. ROBINSON u. J. L. SIMONSEN, Journ. Chem. Soc., *95*, 1085 (1909). OESTERLE u. RIAT, Arch. Pharm., *247*, 413, 527 (1909). TUTIN u. CLEWER, Journ. Chem. Soc., *99*, 946 (1911). OESTERLE, Arch. Pharm., *249*, 445 (1911); Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *49*, 661 (1911); Ebenda (1904), Nr. 25; (1903), Nr. 50, p. 599. Rheinderivate: OESTERLE u. HAUGSETH, Arch. Pharm., *253*, 330 (1915). Konstitution: OESTERLE, Ebenda, *250*, 301 (1912). — **4**) R. WASICKY, Ber. bot. Ges., *33*, 37 (1915). — **5**) TUNMANN, Ebenda, *35*, 191 (1917). — Rheum-Analysen bei A. SEMMEL, Arch. Pharm., *256*, 91 (1918). Zur Unterscheidung von Rheum Rhaponticum: TUNMANN, Pharm. Post, *51*, 605 (1918). — **6**) LIEBIG, Ann. Chim. et Phys. (2), *37*, 171 (1828). ROBIQUET, Ebenda (3), *20*, 483 (1847). STENHOUSE, Lieb. Ann., *72*, 208 (1851). SCHUNCK, Ebenda, *39*, 1 (1841). E. SCHMIDT, Ber. chem. Ges., *8*, 1275 (1875).

Chemiker, in neuerer Zeit besonders LÉGER, TSCHIRCH, OESTERLE (1), doch sind wichtige Fragen auf diesem Gebiete noch ungeklärt. Nach TSCHIRCH gewinnt man derzeit Aloeextrakt aus Aloe ferox Mill. (Kap-Aloe), aus A. abyssinica Lam. (Jaferabad-Aloe), A. Perryi (Socotra-Aloe), A. vulgaris Lam. oder vera L. (Barbados-Aloe), A. chinensis Bak. (Curaçao-Aloe), und aus einer nicht sichergestellten Art, die die Natal-Aloe des Handels liefert. Das Aloin aus Kap-Aloe hat TSCHIRCH krystallisiert dargestellt; ihm wurde von LÉGER und TSCHIRCH zunächst die Formel $C_{16}H_{16}O_7$ gegeben. Dem Barbaloin wurde dieselbe Formel gegeben, während JOWETT und POTTER (2) die Formel für Barbaloin mit $C_{16}H_{18}O_7$ schrieben. LÉGER (3) hat aber später die Formel für Barbaloin in $C_{21}H_{20}O_9$ geändert, welche den verschiedenen Tatsachen besser Rechnung trägt als die früheren. Die Zusammensetzung $C_{21}H_{20}O_9$ mit dem Molekulargewicht 416 haben SEEL und KELBER (4) bestätigt. Es ist ziemlich sicher, daß das Barbaloin mit dem Aloin aus Kap-Aloe, Socotra-, Curaçao-, Jaferabad-, Uganda-, Ferox-Aloe identisch ist; nur bleibt zu beachten nach LÉGER (5), daß ein Isomeres des Barbaloins, welches auch beim Erhitzen von Barbaloin entsteht, das β-Barbaloin, in verschiedenen Mengen in allen diesen Handelssorten vorkommt. Bezüglich der Zanzibar-Aloe ist die Gleichheit des Aloins noch unsicher (6). Auch hinsichtlich des von CONDÓ-VISSICCHIO (7) von sicilianischer Aloe angegebenen „Sicaloins" sind noch weitere Untersuchungen abzuwarten. Hingegen sind die Stoffe der Natal-Aloe, wie allgemein angenommen wird, von Barbaloin verschieden. LÉGER (8) nimmt für Nataloin die Formel $C_{23}H_{26}O_{10}$ an; außerdem ist in Natal-Aloe Homonataloin $C_{22}H_{24}O_{10}$ vorhanden.

Die systematische Erforschung der Aloine durch Abbau ist erst in neuerer Zeit in Angriff genommen worden, und hat noch nicht zu allgemein anerkannten Ergebnissen geführt. OESTERLE (9) erhielt bei der Einwirkung von HCl auf alkoholische Aloinlösung Aloeemodin. SEEL (10) oxydierte Barbaloin mit Kaliumpersulfat und H_2SO_4 (CAROsches Reagens), wobei Tetraoxymethylanthrachinon erhalten wurde, $C_{15}H_{10}O_6$. Eine altbekannte Reaktion ist die Bildung von Chrysamminsäure durch die Einwirkung von HNO_3 auf Aloe; diese Säure ist sekundär gebildet, zunächst entsteht Tetranitroaloeemodin (11).

1) E. LÉGER, Compt. rend., *125*, 185 (1897); *127*, 234 (1898); *128*, 1401; *131*, 55 (1900); Journ. Pharm. et Chim. (6), *15*, 509 (1902); Compt. rend., *134*, 1584 (1902); Ebenda, p. 1111; Journ. Chim. et Pharm. (6), *16*, 592; *17*, 13 (1903); Bull. Soc. Chim. (3), *21*, 668 (1899); *23*, 785 (1900); *27*, 1224; Journ. Pharm. et Chim. (6), *20*, 145 (1904); Ebenda (7), *10*, 108 (1914); Ann. de Chim. (9), *6*, 318 (1916). TSCHIRCH, Ber. pharm. Ges., *8*, 174 (1898); Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *36*, Nr. 40 (1898); Verh. Naturf. Ges. (1901), II, *2*, 635. ASCHAN, Arch. Pharm., *241*, 340 (1903). GROENEWOLD, Ebenda, *228*, 115 (1889). W. STOEDER, Chem. Zentr. (1899), I, 691. — 2) H. A. D. JOWETT u. CH. E. POTTER, Journ. Chem. Soc., *87*, 878 (1905). — 3) E. LÉGER, Journ. Pharm. et Chim. (6), *25*, 513 u. 476 (1907). — 4) SEEL u. KELBER, Ber. chem. Ges., *49*, 2364 (1916). — 5) LÉGER, Journ. Pharm. Chim. (6), *27*, 5 (1908); Compt. rend., *145*, 1179 (1907); *158*, 1903 (1914). Über Curaçao-Aloin: L. VAN ITALLIE, Pharm. Weekbl., *40*, 1033 (1903). TUTIN u. NAUNTON, Pharm. Journ. (4), *37*, 836 (1913). — 6) A. TSCHIRCH u. R. HOFFBAUER, Arch. Pharm., *243*, 399 (1905). — 7) G. CONDÒ-VISSICCHIO, Arch. Pharm., *247*, 81 (1909). — 8) E. LÉGER, Compt. rend., *134*, 1111, 1584 (1902); *155*, 172 (1912); *158*, 185 (1914); Journ. Pharm. et Chim. (7), *6*, 241 (1912); (7), *9*, 273 (1914); Compt. rend., *140*, 1464 (1905); *158*, 1189 (1914); *161*, 133 (1915); Journ. Pharm. et Chim. (7), *12*, 224 (1915); *13*, 313 (1916); Compt. rend., *162*, 506 (1916); Ann. de Chim. (9), *8*, 265 (1917). — 9) OESTERLE, Arch. Pharm., *237*, 81 (1899). — 10) E. SEEL, Ber. chem. Ges., *32*, 3212 (1900). OESTERLE u. A. BABEL, Schweiz. Woch.sch. Pharm., *42*, 329 (1904). SEEL, KELBER u. SCHARF, Ber. chem. Ges., *50*, 759 (1917). — 11) E. LÉGER, Journ. Pharm. et Chim. (7), *4*, 241 (1911); Compt. rend., *153*, 114 (1911). Aloetinsäure ist Nitroaloeemodin: OESTERLE, Schweiz. Woch.sch. Pharm., *44*, 509 (1906).

Es ist wahrscheinlich, daß die Aloine glucosidartigen Bau haben, und besonders LÉGER (1) hat diese Ansicht vertreten. Die von ihm erst als Aloinose bezeichnete Zuckerart, die aus verschiedenen Aloinen dargestellt worden ist, hat sich als d-Arabinose erwiesen. Wesentliche Differenzen bestehen aber hinsichtlich der Aufspaltung. LÉGER scheint anzunehmen, daß Säuren die Pentose nicht abspalten, sondern daß die Zerlegung bei der Behandlung mit Natriumperoxyd stattfindet. OESTERLE (2) hingegen fand Bildung von Aloeemodin und Zucker bei der Zerlegung von Aloin mit alkoholischer Schwefelsäure. Die Isomerisierung, welche Barbaloin, nach LÉGER auch Nataloin, leicht beim Erhitzen erleidet, bezieht sich voraussichtlich nur auf die Zuckerkomponente. Während es dahingestellt bleiben muß, in welcher Art die Anthrachinonkomponente im Aloin präformiert ist, sind die Forschungen über das leicht entstehende Aloeemodin zu einem befriedigenden Abschluß gelangt. ROBINSON und SIMONSEN, deren Ergebnisse alsbald durch OESTERLE sowie durch O. FISCHER bestätigt worden sind, wiesen nach, daß Aloeemodin bei der Chromsäureoxydation in Rhein übergeht und hierbei eine CH_2OH-Gruppe in die COOH-Gruppe übergeführt wird (3). Dies entspricht der Überführung von Frangula-Emodin in Emodinsäure, nur stehen bei dem isomeren Frangulaemodin alle drei OH-Gruppen am Kern, während bei Aloeemodin ein (OH) in einer Seitenkette anzunehmen ist. Bei der weiteren Einwirkung von Chromsäure entstehen aus Rhein verschiedene Produkte, welche dem früher unterschiedenen „Alochrysin" zugrunde liegen (4). Versuche zur Aufhellung des Nataloeemodins sind bei LÉGER (5) einzusehen.

Die von BORNTRÄGER (6) angegebene Aloereaktion: Durchschütteln einer alkoholischen Aloelösung mit Benzol, Decantieren der Benzollösung, Zusatz von etwas NH_3 zu der letzteren, worauf violettrote Färbung eintritt (statt alkoholischer Aloelösung kann man nach TSCHIRCH auch Wasserdecoct anwenden): ist nach TSCHIRCH eine Reaktion aller Methyl-Oxyanthrachinone und ist hier auf Aloeemodin zurückzuführen. Die Reaktion von CRIPPS und DYMOND (7): Lösung eines Körnchens Aloe in konzentrierter H_2SO_4, Zufügen einiger Tropfen rauchender HNO_3 und Verdünnung mit Wasser, worauf eine tief orangefarbene Flüssigkeit entsteht, welche mit NH_3 weinrot wird, beruht auf der Bildung von Chrysamminsäure aus Aloin. KLUNGES Aloinprobe (8): Wässerige Aloelösung wird bis zur Farblosigkeit verdünnt und mit etwas $CuSO_4$ oder $CuCl_2$ versetzt, sodann unter Zusatz von etwas NaCl oder KBr erwärmt, worauf eine rotviolette Färbung entsteht. Nach TSCHIRCH geben nicht alle Aloine diese Probe. Auch mit $CuSO_4$ und etwas H_2O_2 tritt eine ähnliche Farbenreaktion auf (9). Auf Boraxzusatz fluoreszieren Aloinlösungen; Reaktion von SCHOUTETEN.

---

1) z. B. LÉGER, Compt. rend., *155*, 172 (1912); *158*, 185 (1914); Journ. Pharm. et Chim. (7), *1*, 528 (1910). SEEL, Arch. Pharm., *257*, 212, 219 u. 254 (1919). — 2) G. A. OESTERLE u. G. RIAT, Schweiz. Woch.sch. Pharm., *47*, 717 (1909). Darstellung des Aloinzuckers: E. LÉGER, Journ. Pharm. et Chim. (6), *20*, 145 (1904). — Alkalipersulfateinwirkung: E. SEEL, Verh. Naturf. Ges. (1906), II, *1*, 220. — 3) R. ROBINSON u. J. L. SIMONSEN, Journ. chem. Soc., *95*. 1085 (1909). OESTERLE u. G. RIAT, Arch. Pharm., *247*. 413 (1909); *249*, 445 (1911). O. FISCHER u. H. GROSS. Journ. prakt. Chem., *84*, 369 (1911). OESTERLE, Schweiz. Woch.sch. (1903), p. 599 (1900), Nr. 5; (1904), Nr. 25. — 4) O. A. OESTERLE, Arch. Pharm., *237*, 81 (1899); Schweiz. Woch.sch. Pharm., *43*, 682 (1905). — 5) E. LÉGER, Compt. rend., *158*, 185 (1914). — 6) BORNTRÄGER, Ztsch. analyt. Chem., *19*, 165 (1880). Vgl. auch K. HEUBERGER, Schweiz. Woch.sch. Pharm. (1899), p. 506. — 7) CRIPPS u. DYMOND, Ber. chem. Ges., *18*, Ref. p. 200 (1885). — 8) A. KLUNGE, Arch. Pharm. (1883), p. 363. Vgl. hierzu E. SCHAER, Arch. Pharm., *237*, 279 (1900). — 9) E. HIRSCHSOHN, Justs bot. Jahresber. (1901). II, 55. Vgl. auch die Reaktion von ROSSEL, Compt. rend., *55*,

Die „Nigrine“ sind Umwandlungsprodukte der Aloine, auch von Aloeemodin (TSCHIRCH und PEDERSEN) (**1**). Alonigrin soll der Formel $C_{22}H_{18}O_8$ entsprechen; es enthält noch den intakten Anthracenkern.

Obwohl bezüglich der Anthrachinonderivate aus Leguminosen noch viele Angaben aus früherer Zeit aufzuklären sind, so scheinen die Resultate von TUTIN (**2**) darauf hinzudeuten, daß die wichtigsten Anthrachinonderivate in den Sennablättern von Cassia angustifolia Vahl Aloeemodin und Rhein sind. Die früher von TSCHIRCH (**3**) angegebenen Sennaisoemodin und Sennachrysophansäure konnten nicht wieder aufgefunden werden. Nach HOOPER (**4**) würde in Cassia alata L., occidentalis L., Sophora L., Tora L., angustifolia Vahl, Cynometra ramiflora Emodin oder Chrysophansäure vorkommen. Doch hat TUTIN auch in Cassia acutifolia nur Rhein und Aloeemodin nachzuweisen vermocht. Das „Cathartin“ oder die „Cathartinsäure“ der Sennablätter stellte gewiß keine einheitliche Substanz dar, sondern umfaßte unreine gerbstoffhaltige Präparate verschiedener Anthrachinonderivate (**5**). „Cathartinsäure“ wird in der Literatur auch von Sophora japonica [NICHOLSON (**6**)], von den Blättern der Albizzia Saponaria [GRESHOFF (**7**)], und den Samen der Canavalia (?) rhusiosperma von HELBIG (**8**) angegeben. Im Baste der Cassia florida Vahl fand SACK (**9**) ein Gemisch von Anthrachinonderivaten.

Für die Physiologie der Entstehung der erwähnten Anthracenderivate in der Pflanze ist es von Bedeutung, daß verschiedentlich auch Derivate des Anthranols oder 9-Oxyanthracens bekannt geworden sind. Das Chrysarobin, gelbe krystallinische Ausscheidungen in Stammhöhlen (**10**) verschiedener Andira-Arten, als „Goa-Powder“ im Handel, besonders von Andira Araroba Ag. wurde ursprünglich für Chrysophansäure gehalten (**11**). Doch zeigten LIEBERMANN und SEIDLER (**12**), daß Chrysarobin wohl bei Oxydation in alkalischer Lösung Chrysophansäure bildet, mit letzterer aber nicht identisch ist. HESSE (**13**) bewies, daß die Hauptmenge des Chrysarobins vielmehr die Verbindung $C_{15}H_{12}O_3$ ist, welche als Anthranol der Chrysophansäure aufzufassen ist, wahrscheinlich:

OH C(OH) OH
· CH_3
CH

346 (1903). Aloenachweis ferner G. MOSSLER, Pharm. Post, *46*, 313 (1913). Reaktion mit Ferricyankalium: STACY, Analyst, *41*, 75 (1916).

1) TSCHIRCH u. PEDERSEN, Arch. Pharm., *236*, 200 (1898). — **2**) FR. TUTIN, Journ. Chem. Soc., *103*, 2006 (1913). — **3**) TSCHIRCH u. E. HIEPE, Arch. Pharm., *238*, 432 (1900). AWENG, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *36*, Nr. 40 (1898). — **4**) HOOPER. Just (1896), II, p. 479. — Sennaglucosid und Sennoid: R. TAMBACH, Pharm. Zentr.Halle, *54*, 667 (1913). — **5**) Lit. LASSAIGNE u. FENEULLE, Ann. Chim. et Phys. (2), *16*, 16 (1821). DRAGGENDORFF u. KUBLY, Ztsch. f. Chemie (1866), p. 411. STOCKMANN, Arch. exp. Pathol., *19*, 117 (1886). v. KEUSSLER, Dissert. Dorpat (1879). JENSCH. Chem. Zentr. (1894), I, 40. TSCHIRCH u. HIEPE, Arch. Pharm., *238*, 444 (1900). — **6**) NICHOLSON, Ztsch. österr. Apoth.Ver. (1884), p. 140. — **7**) GRESHOFF, Ber. chem. Ges., *23*, 3527 (1890). — **8**) HELBIG, Pharm. Zentr.-Halle, *46*, 865 (1905). — **9**) J. SACK, Inspect. van den Landbouw in Westindia, Bull. Nr. 5, 1—8. — **10**) Die Anthracenderivate entstehen nach TUNMANN, Apoth.-Ztg., *30*, 517 (1915), im Zellinhalt der Holzparenchym- und Markstrahlzellen ohne Beteiligung der Zellwände. — **11**) ATTFIELD, Journ. Pharm. (1875). p. 721. — Ältere Lit. N. BONDT, Crells Ann. (1789), I, p. 472. — **12**) C. LIEBERMANN u. SEIDLER, Ber. chem. Ges., *11*, 1603 (1878). — **13**) O. HESSE, Lieb. Ann., *309*, 32 (1899); Journ. prakt. Chem., *77*, 383 (1908); Lieb. Ann., *388*, 65 (1912); *413*, 350 (1917).

Die Stellung der Methylgruppe ergab sich allerdings erst später aus dem Studium der Chrysophansäure in ihrer Natur als β-Derivat des Anthracens. Mit TUTIN und CLEWER (1) kann man diese Vorstufe der Chrysophansäure (Chrysophanol) als Chrysophanol-Anthranol bezeichnen. Daneben kommt allerdings nach TUTIN eine kleine Menge Chrysophanol bereits fertig gebildet vor. Ein zweites Anthranol im Chrysarobin ist nach TUTIN und CLEWER im Dehydro-Emodinanthranol-Monomethyläther vorhanden. Derselbe hat die

Formel $C_{16}H_{12}O_4$ oder $HO \cdot C_6H_3 \langle C \,|\, C \rangle O \rangle C_6H(CH_3)(OCH_3) \cdot OH$

Ob das neu durch TUTIN angegebene Ararobinol $C_{23}H_{16}O_5$ ebenfalls ein Anthranol ist, wird nicht gesagt. Emodin findet sich gleichfalls im Handelschrysarobin. Chrysophansäuremethylester, Emodinmethylester, sowie Dichrysarobin, deren Existenz in Chrysarobin von anderen Forschern (2) angenommen wurde, werden in neuerer Zeit in Frage gestellt. Nach IWAKAWA (3) kommt in Höhlungen des Holzkörpers von Cassia siamea, sowie anderwärts sich Chrysarobin findet, „Chrysophanhydroanthron" vor; es scheint sich, obwohl Zusammensetzung, Schmelzpunkt und Bezeichnung auf Chrysarobin selbst stimmen, nach der Krystallform um einen vom Chrysarobin verschiedenen Stoff zu handeln.

Auch anderwärts sind derartige Anthranolderivate mit Anthrachinonkörpern gemeinsam beobachtet. Die Wurzelrinde von Ventilago maderaspatana enthält nach PERKIN und HUMMEL (4) zwei isomere Anthracenderivate der Formel $C_{16}H_{14}O_4$; sie wurden als Trihydroxy-α-Methylanthranolmonomethyläther aufgefaßt. Da ihnen der Chinoncharakter fehlt, so sind sie nicht lebhaft gelb gefärbt. Außerdem enthält die Ventilagorinde zwei wirkliche Anthrachinonderivate der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_5$ und $C_{16}H_8O_8$. Daran reihen sich die Stoffe, die man in der Rubiaceengattung Morinda aufgefunden hat. Das Holz von Morinda citrifolia dürfte nach OESTERLE (5) einen Monomethyläther eines Trioxymethylanthrachinons $C_{16}H_{12}O_5$ enthalten, der wahrscheinlich mit einem der von PERKIN in Ventilago beobachteten Anthracenstoffe identisch ist. Das charakteristische Morindaglucosid, Morindin fehlt. Das Morindin, dessen Formel von ANDERSON (6), seinem Entdecker, mit $C_{28}H_{30}O_{15}$, von OESTERLE mit $C_{27}H_{30}O_{15}$, von SIMONSEN (7) mit $C_{26}H_{28}O_{14}$ zu schreiben ist, kommt in der Wurzelrinde von Morinda citrifolia L., umbellata L., tinctoria Roxb., nicht aber bei M. longiflora G. Don vor. Die Natur des bei der Hydrolyse entstehenden Zuckers ist noch unbestimmt. Außerdem entsteht das von den anderen bekannten Trioxymethylanthrachinonen verschiedene Morindon $C_{15}H_{10}O_5$. Es gehört wohl zu den β-Methylderivaten (8). Seine Konstitution

---

1) FR. TUTIN u. CLEWER, Journ. Chem. Soc., *101*, 290 (1912); Proc. Chem. Soc., *29*, 285 (1913). R. EDER, Arch. Pharm., *253*, 1 (1915); *254*, 1 (1916). — 2) Vgl. HESSE, l. c. JOWETT u. POTTER, Proc. Chem. Soc., *18*, 191 (1902); Journ. Chem. Soc., *81*, 1575 (1912). — Über Chrysarobin auch O. FISCHER, FALCO u. GROSS, Journ. prakt. Chem., *83*, 208 (1911). E. LÉGER, Journ. Pharm. et Chim., *5*, 588 (1913). — 3) K. IWAKAWA, Arch. exp. Pathol., *65*, 315 (1911). — 4) PERKIN u. HUMMEL, Journ. Chem. Soc., *65*, 923 (1894). — 5) O. A. OESTERLE, Arch. Pharm., *245*, 287 (1907). — 6) TH. ANDERSON, Lieb. Ann., *71*, 216 (1849). Ferner STEIN, Journ. prakt. Chem., *97*, 234. Als Trioxymethylanthrachinon erkannt durch T. E. THORPE u. SMITH, Chem. News, *57*. 48 (1888). THORPE u. GREENALL, Ebenda, *54*. 293 (1887). — 7) J. L. SIMONSEN, Journ. Chem. Soc., *113*. 766 (1918); *117*, 561 (1920). — 8) PERKIN u. HUMMEL, Journ. Chem. Soc., *65*, 851 (1894).

wurde von SIMONSEN durch das Schema

$$\text{HO}\ \text{CO}\quad H_3C\cdot[\text{Anthrachinon-Ringgerüst}]\cdot OH\quad \text{CO}\ \text{OH}$$

wiedergegeben. Außerdem enthält die Wurzelrinde von M. citrifolia nach OESTERLE und TISZA (1) den auch im Holze gefundenen Trioxymethylanthrachinonmonomethyläther und zwei Dioxymethylanthrachinone $C_{15}H_{10}O_4$: das Morindadiol und Soranjidiol. Diese beiden Dioxymethylanthrachinone werden bei M. umbellata durch andere Vertreter der Dioxymethylderivate ersetzt, die noch nicht näher studiert und benannt worden sind. Freies Morindon enthält wohl die Wurzelrinde von M. umbellata, nicht aber jene von citrifolia. PERKIN (2) ist geneigt anzunehmen, daß das Morindin aus umbellata Verschiedenheiten von jenem aus citrifolia zeigt.

Die Wurzel von M. longiflora ergab BARROWCLIFF und TUTIN (3) eine Verbindung $C_{16}H_{12}O_4$, als Oxymethoxymethylanthrachinon charakterisiert (auch aus den Blättern dargestellt), und ein Dioxymethylanthranol $C_{15}H_{12}O_3$, aber kein Morindin oder Morindon.

TUNMANN (4) versuchte mikrochemisch die Lokalisation der Anthracenstoffe von M. citrifolia zu bestimmen. Morindin soll besonders in den Markstrahlen, Soranjidiol in einzelnen Zellen des Phloemparenchyms, Morindadiol aber in den Siebröhren vorkommen.

Hinsichtlich der Anthranole sei noch erwähnt, daß KRASSOWSKI (5) für die Früchte von Rhamnus cathartica außer Emodin und dessen Glucosid Emodinanthranol oder Methyltrioxyanthranol angegeben hat, als dessen Glucosid wahrscheinlich das Shesterin $C_{26}H_{30}O_{13}$, ½ aqu. (?) aufzufassen ist. Die „Nigrine", wie sie aus Morinda- und Rhamnuspräparaten wie aus anderen Anthrachinondrogen beschrieben sind, bestehen wohl aus präparativ entstandenen Zersetzungsprodukten der Anthraglucoside.

Ardisiol $C_{35}H_{46}O_{10}$, aus dem Harze von Ardisia (§ Pimelandra) fuliginosa Bl. und das begleitende Oxyardisiol $C_{35}H_{46}O_{11}$, sind nach GRESHOFF und SACK (6) Anthrachinonderivate, indem sie die Reaktion nach BORNTRÄGER geben.

Oxyanthrachinonderivate von Rubiaceen: Gruppe der Alizaringlucoside. Der am längsten bekannte Farbstoff dieser Gruppe, das Alizarin, wurde 1826 durch COLIN und ROBIQUET (7) im Rhizom der Rubia tinctorum aufgefunden und benannt. Das Alizarin liegt darin zum größten Teile in Glucosidform vor: Rubierythrinsäure oder Rubiansäure, 1851 gleichzeitig durch ROCHLEDER (8) und SCHUNCK (9) isoliert.

---

1) O. A. OESTERLE u. E. TISZA, Arch. Pharm., *245*, 534 (1907); *246*, 150 (1908). E. TISZA, Dissert. Bern (1908). — 2) A. G. PERKIN, Proc. Chem. Soc., *24*, 149 (1908). — 3) M. BARROWCLIFF u. FR. TUTIN, Journ. Chem. Soc., *91*, 1907 (1907). — 4) O. TUNMANN, Pharm. Zentr.Halle, *49*, 1013 (1908). — 5) N. KRASSOWSKI, Journ. russ. phys.chem. Ges., *40*, 1510 (1908). — 6) GRESHOFF u. SACK, Chem. Zentr. (1903), I, p. 837. — 7) COLIN u. ROBIQUET, Ann. Chim. et Phys. (2), *34*, 225 (1827). KUHLEMANN, Ebenda, *24*, 225 (1823). ZENNECK, Pogg. Ann., *13*, 261 (1828). GAULTIER DE CLAUBRY, Ann. Chim. et Phys. (2), *48*, 69 (1831). DECAISNE, Journ. prakt. Chem., *15*, 393 (1838). HIGGIN, Ebenda, *46*, 1 (1849). — 8) ROCHLEDER, Lieb. Ann., *80*, 321 (1851); *82*, 205 (1852). — 9) E. SCHUNCK, Ebenda, *81*, 336 (1852); *87*, 350 (1853); Journ. prakt. Chem., *42*. 13 (1847); *45*, 286 (1848); *48*, 299 (1849); Lieb. Ann., *66*, 174 (1848). — Nach einer unbestätigt gebliebenen Mit-

Der letztgenannte Forscher konstatierte auch das auf das Glucosid wirksame Enzym der Krappwurzel, von dem er außerdem behauptete, daß es aus Zucker CO_2 und Alkohol bilde. Dies ist das Erythrozym oder die Rubiase. Rubierythrinsäure ist eine Disaccharidverbindung von Alizarin, spaltbar nach der Gleichung $C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_8O_4$. Es entsteht nur Traubenzucker bei dieser Hydrolyse. Ob ein Maltoserest präformiert ist, ist nicht entschieden. Zu untersuchen bleibt, ob auch andere Enzyme auf Rubierythrinsäure einwirken. Das Alizarin selbst wurde durch GRAEBE und LIEBERMANN als Derivat des Anthracens erkannt und kurze Zeit darauf aus Anthracen in einer berühmt gewordenen Synthese dargestellt (1869) (1).

Anthracen gibt bei der Oxydation Anthrachinon. Aus letzterem wurde Dibromanthrachinon dargestellt, welches, mit konzentrierter KOH verseift, bei 170° Dioxyanthrachinon oder Alizarin gab. Die OH-Gruppen im Alizarin müssen benachbart stehen, weil Alizarin bei der Oxydation Phthalsäure ergibt. Somit ist die Konstitution von Alizarin:

CO OH
· OH
CO

RUNGE (2) beschrieb 1835 den zweiten, ebenfalls schon von COLIN und ROBIQUET beobachteten Krappfarbstoff, den Krapppurpur, genauer. Auch das Purpurin (SCHUNCK nannte es Verantin) kommt im Rubiarhizom als Glucosid vor, doch kennt man letzteres noch nicht, da es sehr leicht zersetzlich ist. Purpurin kann durch seine Löslichkeit in heißer Alaunlösung vom Alizarin abgetrennt werden. Seine Zusammensetzung ist $C_{14}H_{18}O_5$. Schon GRAEBE und LIEBERMANN (3) gelang es, das Alizarin durch Oxydation in Purpurin überzuführen. Es ist ein Trioxyanthrachinon der Struktur:

CO OH
· OH
CO OH

. Auch andere Rubia-Arten enthalten in ihrem Rhizom Purpurin: R. sikkimensis nach PERKIN und HUMMEL (4) und R. Munjista nach STENHOUSE (5). Letztere Pflanze ist wohl synonym mit R. cordifolia L.

Das aus der Krappwurzel bereitete Purpurin des Handels enthält auch Purpurincarbonsäure (6).

---

teilung von H. MÜLLER, Journ. Chem. Soc., *99*, 967 (1911), soll eine kleine Menge Alizarin im Rhabarber vorkommen. Krappfarbstoffe: W. RUSSELL, Rev. gén. Bot., *18*, 254 (1905).

1) GRAEBE u. LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., *2*, 332 (1869). Homologe von Alizarin: BRADBURY u. WEIZMANN, Journ. Chem. Soc., *105*, 2748 (1914). — 2) RUNGE, Ann. Chim. et Phys. (2), *63*, 282 (1836). ROBIQUET, Ebenda, *50*, 163 (1832); *57*, 70 (1834). J. WOLFF u. STRECKER, Lieb. Ann., *75*, 1 (1850). — 3) GRAEBE u. LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., *3*, 636 (1870). — 4) PERKIN u. HUMMEL, Journ. Chem. Soc. (1893), I. p. 1157. — 5) STENHOUSE, Lieb. Ann., *130*, 325. — 6) SCHÜTZENBERGER u. SCHIFFERT, Bull. Soc. Chim. (2), *4*, 13; LIEBERMANN

Purpuroxanthin, von SCHÜTZENBERGER und SCHIFFERT (1) im rohen Handelspurpurin gefunden, auch in Rubia sikkimensis durch PERKIN und HUMMEL nachgewiesen, ist ein gelbgefärbtes Isomeres von Alizarin. Es wird auch durch Reduktion der Purpurincarbonsäure erhalten (ROSENSTIEHL) (2) und ist deswegen als Meta-Dioxyanthrachinon:

CO OH
· OH
CO

aufzufassen. Bei der Oxydation gibt es Purpurinsäure. Synthetisch wurde es durch Kondensation von m-Dioxybenzoesäure mit Benzoesäure dargestellt (NOAH, SCHUNCK und RÖMER (3). Ob es in Glucosidform in der Pflanze präformiert ist, ist nicht bekannt.

Purpuroxanthincarbonsäure ist beobachtet im ostindischen Krapp, Rubia Munjista oder cordifolia und R. sikkimensis. Das Glucosid Munjistin, welches in der erstgenannten Art die Rubierythrinsäure vertritt, ist Purpuroxanthinsäure-Dextroseester nach SCHUNCK und RÖMER (4). Auch in Handelspurpurin wurde Purpuroxanthincarbonsäure $C_{15}H_8O_6$ oder $C_{14}H_7O_4$. COOH nachgewiesen. Sie zerfällt über 200° in CO_2 und Purpuroxanthin. Ihr Glucosid ist krystallisierbar.

Rubiadin im Krapp als Glucosid $C_{21}H_{20}O_9$ vorkommend [SCHUNCK und MARCHLEWSKI (5)], ist Methylpurpuroxanthin $C_{15}H_{10}O_4$. Die Methylgruppe ist in demselben Ringe anzunehmen, welcher die beiden OH-Gruppen enthält. Purpuroxanthincarbonsäure kann als Oxydationsprodukt des Rubiadins angesehen werden: Purpuroxanthincarbonsäure: $C_{14}H_5O_2(OH)_2 \cdot COOH$, Rubiadin: $C_{14}H_5O_2(OH)_2 \cdot CH_3$. Es ist synthetisch aus p-Methylbenzoesäure und m-Dioxybenzoesäure darstellbar. Der Zucker des natürlichen Rubiadinglucosides ist d-Glucose.

ROCHLEDERS (6) „Isalizarin" und „Hydrisalizarin" sind wohl mit den gelben Krappfarbstoffen identisch.

TUNMANN (7) hat gezeigt, daß man durch Mikrosublimation aus Schnitten durch Krappwurzel Krystalle von Rubierythrinsäure gewinnen kann.

Die Chay-Wurzel, das Rhizom der Rubiacee Oldenlandia umbellata, führt nach PERKIN und HUMMEL (8) außer Rubierythrinsäure und freiem Alizarin noch einen Alizarinmethyläther, ferner m-Hydroxy-Anthrachinon und einen Hystazarinmonomethyläther $C_{15}H_{10}O_4$, sodann sämtliche drei Anthragalloldimethyläther $C_{16}H_{12}O_5$. Dem Alizarinmethyläther aus Oldenlandia kommt nach PERKIN die Struktur einer

---

u. PLATH, Ber. chem. Ges., *10*, 1618 (1877). A. ROSENSTIEHL, Ann. Chim. et Phys. (5), *13*, 148 (1878). SCHUNCK u. RÖMER, Ber. chem. Ges., *10*, 175 u. 550 (1877).

1) SCHÜTZENBERGER, l. c. — 2) ROSENSTIEHL, Ann. Chim. et Phys. (5), *18*, 224 (1879). — 3) E. NOAH, Ber. chem. Ges., *19*, 332 (1886). SCHUNCK u. RÖMER, Ebenda, *11*, 969 (1878). — 4) SCHUNCK u. RÖMER, Ebenda, *10*, 790 (1877). STENHOUSE, Lieb. Ann., *130*, 325. — 5) SCHUNCK u. MARCHLEWSKI, Journ. Chem. Soc. (1893), I, p. 969 u. 1137. — 6) ROCHLEDER, Ber. chem. Ges., *3*, 292 (1870). — 7) O. TUNMANN, Pharm. Zentr.Halle, *53*, 1175 (1912). — 8) PERKIN u. HUMMEL, Journ. Chem. Soc. (1895), I, 817; Chem. News, *72*, 57. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *91*, 2066 (1907). Methylalizarin: H. DECKER u. E. LAUBE, Ber. chem. Ges., *39*, 112 (1906). BÖCK, Monatsh. Chem., *23*, 1008 (1902).

α-Verbindung zu. Hystazarin ist das 2-,3-Dioxyanthrachinon und Anthragallol ist 1-,2-,3-Trioxyanthrachinon:

CO OCH₃ · OH CO — Alizarinmethyläther

CO · OH · OH CO — Hystazarin

CO OH · OH · OH CO — Anthragallol

Die Alkannafarbstoffe. Aus der Wurzel der Alkanna tinctoria Tausch wurde zuerst von PELLETIER (1) ein roter Farbstoff als „Anchusasäure" isoliert. LIEBERMANN und RÖMER (2) zeigten, daß das Alkannapigment bei Oxydation mit Chromsäure Anthrachinon, sowie ein Methylanthrachinon und Anthrachinoncarbonsäure liefert und schrieben ihm die Formel $C_{15}H_{12}O_4$ oder $C_{15}H_{14}O_4$ zu. CARNELUTTI und NASINI (3) nahmen Beziehungen zum Santalin an. GAWALOWSKI (4) unterschied zwei Farbstoffe aus Alkanna: die benzinlösliche Anchusasäure $C_{30}H_{39}O_7$ und die Alkannasäure $(C_{15}H_{14}O_4)_2$. Letztere läßt sich in Anchusasäure überführen. Ähnliche Pigmente sind innerhalb der Familie der Boragaceen verbreitet. VOGTHERR, wie NORTON (5) gaben derlei Farbstoffe an für Echium, Eritrichium, Krynitzkia, Lithospermum, Plagiobotrys, Onosma, Macrotomia (M. cephalotes DC. die „syrische Alkanna") und Alkanna-Arten. Auch der „Tokiopurpur", der rote Farbstoff aus Lithospermum erythrorrhizum, welcher nach KUHARA (6) die Formel $C_{20}H_{30}O_{10}$ hat, zählt hierher. Mikrochemisch hat sich ERIKSON (7) mit dem Alkannin befaßt und gezeigt, daß diese Pigmente aus dem Zellinhalt von Parenchymzellen ihren Ursprung nehmen und in Zellen mit verkorkten Wänden eingeschlossen sind. PULITZER (8), der Alkannafarbstoffe bei etwa 150 verschiedenen Boragaceen-Arten nachwies, fand die Pigmente schon in jungen Keimlingen in der Epidermis. Dunkelheit förderte ihr Auftreten; Verwundungen riefen Alkanninbildung hervor.

Der rote Farbstoff aus der Wurzel der zentralamerikanischen Scrophulariacee Escobedia scabrifolia R. u. Pav., Azafranillo, wurde durch LIEBERMANN und durch LENDNER untersucht (9). Das Azafranin ist gelb, fettlöslich, wie Alkannin, jedoch spektroskopisch von diesem verschieden. Schwefelsäure färbt es blau.

Das Ventilagin, ein roter harziger Farbstoff aus der Wurzelrinde von Ventilago maderaspatana, ist nach PERKIN und HUMMEL (10) mit Alkannin verwandt, vielleicht ein Dioxyalkannin $C_{15}H_{14}O_6$, und wird als methyliertes Anthrachinonderivat aufgefaßt.

Möglicherweise gehören auch die Farbstoffe des Kernholzes einiger Leguminosen, so der Pterocarpus-Arten, Baphia nitida, Copaifera, in die

---

1) PELLETIER, Ann. Chim. et Phys., *51*, 191 (1832). — 2) C. LIEBERMANN u. RÖMER, Ber. chem. Ges., *20*, 2428 (1887). — 3) G. CARNELUTTI u. NASINI, Ebenda, *13*, 1514 (1880). — 4) A. GAWALOWSKI, Chem. Zentr. (1902), II, 1001; (1903), I, 1041. — 5) M. VOGTHERR, Pharm. Zentr. Halle, *37*, 148 (1896). J. B. NORTON, Amer. Journ. Pharm., *70*, 346 (1898). — 6) M. KUHARA, Ber. chem. Ges., *11*. 2146 (1878). — 7) E. ERIKSSON, Ber. pharm. Ges., *20*, 202 (1910). — 8) G. PULITZER, Österr. bot. Ztsch., *65*, 177 (1915). — 9) C. LIEBERMANN, Ber. pharm. Ges., *44*, 850 (1911). A. LENDNER, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *50*, 260 (1912). — 10) PERKIN u. HUMMEL, Journ. Chem. Soc., *65*, 923 (1894).

Reihe der Anthracenderivate. Für das Phönin, aus dem Kernholze der Copaifera bracteata, dem Purpurholz, das etwa 2% Farbstoff liefert (1), hat man einen derartigen Zusammenhang zuerst behauptet. Der Farbstoff hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O_7$ und bildet farblose Krystalle, die an der Luft, noch rascher in leicht alkalischer Lösung, violett und braun gefärbt werden (Phönicein). Es wird für das Phönin eine Anthron-artige Konstitution vermutet.

Vom Kernholz von Pterocarpus santalinus wurden früher angegeben: das durch PELLETIER (2) dargestellte Santalin, das gut krystallisierende Pterocarpin und sein Homologes, das Homopterocarpin (3). Nach O'NEILL und PERKIN (4) sind die Farbstoffe aus Sandelholz, afrikanischem Rotholz und Cambalholz nahe verwandt. Aus Cambalholz erhält man das isomere Isosantalin. Santalin hat nach PERKIN die Zusammensetzung $C_{24}H_{22}O_8$; es enthält eine Methoxylgruppe (5), das Isosantalin deren zwei. Außer Santalin ist im Sandelholz noch Desoxysantalin zugegen: $C_{24}H_{24}O_7$. WEIDELS Santal und die rote Verbindung $C_{14}H_{12}O_4$ wurden aus Sandelholz nicht erhalten, wohl aber aus afrikanischem Rotholz. Dieser Körper ist wahrscheinlich Desoxysantalin-Monomethyläther und wurde von PERKIN als Santalon bezeichnet. Der Farbstoff des afrikanischen Rotholzes ist wahrscheinlich mit Santalin identisch. Santalin ist als schokoladebraunes Krystallpulver aus verdünntem Alkohol zu erhalten, erweicht bei 243° und zersetzt sich bei 250—260°; es gibt mit Alkalien tiefrote Lösungen. Das von einer Pterocarpus-Art stammende Narra-Holz der Philippinen enthält nach BROOKS (6) einen roten amorphen Santalin-artigen Farbstoff Narrin; derselbe gibt in der Kalischmelze Phloroglucin und Resorcin, mit $KMnO_4$ oxydiert Vanillin. Die Formeln für Pterocarpin und Homopterocarpin wären nach diesem Autor $C_{14}H_{12}O_4$ und $C_{17}H_{16}O_4$.

Das Baphiniton aus Baphia nitida $C_{17}H_{16}O_4$ ist nach RYAN und FITZGERALD (7) mit Homopterocarpin identisch.

Der von PERKIN (8) studierte rote Farbstoff Durrasantalin $C_{16}H_{12}O_5$ aus einer Varietät von Andropogon Sorghum, hat zwar ähnliche tinctorielle Eigenschaften wie Santalin, könnte jedoch auch zu den Flavonderivaten gehören. In der Kalischmelze liefert es Phloroglucin und Paraoxybenzoesäure.

Von großem vergleichend biologischem Interesse ist die Feststellung, daß auch die Carminsäure, Kermes und Stocklack zu den Anthrachinonderivaten zählen: DIMROTH (9). Näher kann auf diese tierischen Pigmente hier nicht eingegangen werden. Die Carminsäure ist nach DIMROTH und KÄMMERER:

CH_3O O OH
$\cdot C_6H_{11}O_5$
OH · · OH
COOH O OH

1) E. KLEEREKOPER, Neederl. Tijdschr. Pharm., *13*, 245, 284, 303 (1901). — 2) PELLETIER, Ann. Chim. et Phys. (2), *51*, 193 (1832). L. MEYER, Arch. Pharm. (2), *55*, 285; *56*, 41. — 3) P. CAZENEUVE u. L. HUGOUNENQ, Compt. rend., *104*, 1722 (1887); *107*, 737 (1888). — 4) P. O.'NEILL u. A. G. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *113*, 125 (1918). — 5) J. C. CAIN u. J. L. SIMONSEN, Journ. Chem. Soc., *101*, 1061 (1912); *105*, 1335 (1914). GRANDMOUGIN, Rév. gén. Mat. color., *12*, 44 (1908). — 6) B. J. BROOKS, The Philipp. Journ. Sci., *5*, A 439 (1911). — 7) H. RYAN u. R. FITZGERALD, Proc. Irish Acad., *30*, B 106 (1913). — 8) A. G. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *98*, 220 (1910). — 9) O. DIMROTH, W. SCHEURER u. ST. GOLDSCHMIDT, Lieb. Ann., *399*, 1 (1913); *411*, 315 (1916); Ber. chem. Ges., *53*, 471 (1920).

Die mikrochemischen Erfahrungen über Anthracenderivate in pflanzlichen Geweben findet man zusammengestellt in den Werken von Molisch und Tunmann (1).

Bei der Identifizierung von Anthrachinonderivaten spielt der Nachweis des Anthrachinons eine wichtige Rolle. Claus (2) rät hierzu, die Substanzprobe mit Natriumamalgam zusammenzubringen, und mit absolutem Äther zu übergießen. Die Chinonkrystalle verwandeln sich beim Schütteln in braunschwarze glänzende Flitterchen. Setzt man einen Tropfen Wasser zu dem Äther und bewegt die Flüssigkeit, so entsteht um das Natriumamalgam eine prachtvoll rote Färbung, die in Berührung mit Luft sofort verschwindet. Wendet man statt Äther absoluten Alkohol an, so entsteht an der Berührungsstelle von Amalgam und Alkohol eine dunkelgrüne Zone, die bei leichtem Schütteln die Flüssigkeit schön grün färbt und bei Berührung mit Luft verschwindet. Enthielt der Alkohol eine Spur Wasser, so tritt Rotfärbung ein.

Soweit bekannt, sind die Anthracenderivate stets im Zellsaft gelöst, so im Rubiarhizom, auch in den Aloeblättern, und kaum jemals in Sekretbehältern oder in den Zellmembranen oder als feste Ausscheidungen vorhanden. Über ihre Entstehung im Stoffwechsel kann man sich die Vorstellung machen, daß sie durch Kondensation methylierter oder nicht methylierter Oxybenzoesäure oder anderer aromatischer Säuren mit Benzoesäure zustande kommen. Besonders leicht ausführbar ist die Kondensation von m-Oxybenzoesäure zu Oxyanthrachinon:

OH · ⟨ring⟩ · CO|OH H|C ⟨ring⟩ · OH
C|H + CO|OH
→ OH · ⟨ring⟩(CO)(CO)⟨ring⟩⟨ring⟩ · OH $+ 2\,H_2O$

Es ist noch unbekannt, ob die m-Oxysäuren in der natürlichen Synthese der Anthrachinonderivate eine Rolle spielen. Vielleicht hat auch das gemeinsame Vorkommen von Flavon- und Anthracenfarbstoffen irgendeine Beziehung zur Genese der Anthracenderivate in der Zelle.

Siebenundsechzigstes Kapitel: **Omnicellulär vorkommende cyclische Kohlenstoffverbindungen.**

§ 1.

Einleitung.

Von cyclischen Kohlenstoffverbindungen treten die Substanzen mit fünf- und sechsgliederigen Ringen, namentlich aber die letzteren als Derivate des Benzols und des hydrierten Benzolringes, im Pflanzenreiche

---

1) H. Molisch, Mikrochemie der Pflanze. Jena 1913, p. 204. O. Tunmann, Pflanzenmikrochemie. Berlin 1913, p. 347. Mikrochemie der Anthrachinondrogen und Sublimationsverfahren: L. Kofler, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., *56*, 231 (1918). — 2) A. Claus, Ber. chem. Ges., *10*, 925 (1877). Quantitative Bestimmung des Anthrachinons: H. F. Lewis, Journ. Ind. Eng. Chem., *10*, 425 (1918).

überaus häufig und in äußerst mannigfaltigen Erscheinungen auf. Da die fünfgliederigen cyclischen Verbindungen mit Ausnahme einiger Furanderivate nur der Gruppe des Pyrrols und Pyrrolidins angehören, die als Stammsubstanzen von Alkaloiden bereits an früherer Stelle ihre Behandlung erfuhren, und die meisten stickstoffhaltigen und sauerstoffhaltigen heterocyclischen Systeme gleichfalls einen anderen Ort in unserem System erhielten, so verbleiben uns hier vor allem die Benzol- und Hydrobenzolderivate zur gemeinsamen Darstellung.

Gewöhnlich pflegt man die Benzolabkömmlinge, welche im pflanzlichen Stoffwechsel auftreten, als Abbauprodukte bei den sich in der Lebenstätigkeit abspielenden chemischen Prozessen anzusehen. Für viele Fälle gewiß mit Recht, doch wäre es fehlerhaft, diesen Gesichtspunkt allgemein für die Benzolderivate im Pflanzenorganismus festzuhalten. Chemische Gründe legen es vielfach nahe, Substanzen mit Kohlenstoffringschließung als wenig reaktionsfähige Abbauprodukte anzusehen. Speziell der Benzolring ist ein sehr fest gefügter Komplex, und zeigt wie V. MEYER (1) sich ausdrückte, „eine unüberwindliche Neigung sich zu erhalten". Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wirkt auf diesen Ring nicht ein; die Seitenketten werden leicht oxydiert, im Kern erfolgt keine Veränderung. Ja selbst in der Kalischmelze bleibt der Benzolring erhalten, was in der organisch-chemischen Praxis oft benutzt wird, um die Stammgruppen verschiedener Verbindungen als Phenole oder Phenolsäuren nachzuweisen. Salpetersäure führt Benzolderivate in Nitroverbindungen über, ohne den Ring anzugreifen, während offene Kohlenstoffketten weitgehend oxydiert werden. Diese Schwierigkeiten, welche dem oxydativen Abbau des Benzolringes begegnen, sind gewiß auch für biologische Oxydationen maßgebend, und deswegen mögen die carbocyclischen Verbindungen im abbauenden Stoffwechsel, z. B. bei Eiweiß, vorwiegend erhalten bleiben, wie uns etwa die Eiweißfäulnis zeigt.

Daß aber der Benzolring durch die chemischen Mittel des Pflanzenorganismus in verschiedenen Fällen gesprengt werden kann, lehren uns manche physiologische Erfahrungen. So konnte festgestellt werden, daß für den Schimmelpilz Aspergillus niger eine Reihe aromatischer Substanzen zugleich als C- und N-Quelle dienen können. Nach eigenen Versuchen (2) wirkt z. B. Paraoxybenzoesäure in Form ihres Ammoniumsalzes verhältnismäßig gut als Nährstoffquelle, noch besser Gallussäure oder Trioxybenzoesäure. Für die Sprengung des Benzolringes im Tierkörper kennt man ein interessantes Beispiel in der von JAFFÉ (3) entdeckten Bildung von Muconsäure auf oxydativem Wege:

```
     CH                       CH
HC /   \ CH   2O₂   OH·O·C /   \ CH          CH:CH·COOH
HC |   | CH   →     OH·O·C |   | CH   oder   |              Muconsäure.
     \ /                     \ /             CH:CH·COOH
     CH                       CH
```

---

1) V. MEYER, Ber. chem. Ges., *23*, 580 (1890). — 2) F. CZAPEK, Hofmeist. Beitr., *3*, 53 (1902). H. J. WATERMAN, Folia Microbiol., *2*, H. 3 (1914). Over eenige Faktoren die de ontwikkeling van Penicillium beinvloeden. Delft 1913. — 3) JAFFÉ, Ztsch. physiol. Chem., *62*, 58 (1909). FUCHS u. A. v. SOOS, Ebenda, *98*, 11 (1916).

Wichtig ist es, daß Hydrobenzolderivate viel besser als Nährstoffe taugen, als die ungesättigten cyclischen Verbindungen. Inosit wirkt für Bacterien als guter Nährstoff (1) und verschiedene Pilze nutzen Chinasäure und Quercit als gute Kohlenstoffquellen aus. Man kann daraus schließen, daß bei der Spaltung von Benzolderivaten im Stoffwechsel öfters partielle Hydrierung vorausgehen mag, und hydrierte Benzolderivate leichter spaltbar sind, als nicht hydrierte carbocyclische Verbindungen. Es sei auch daran erinnert, daß DRECHSEL (2) bei der Zersetzung von Phenol durch Wechselströme Hydrierung unter Bildung von

Hydrophenoketon

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 \\ OC & & CH_2 \\ & CH_2 & \end{array}$$

feststellen konnte. Daneben entstanden Capronsäure und andere Fettsäuren. Da diese Versuche seither nicht mehr aufgenommen worden sind, weiß man nicht, ob die äußerliche Ähnlichkeit solcher Spaltungen mit biochemischen Ringspaltungen wirklich tieferliegende Ursachen besitzt. Bekanntlich verschwindet im pflanzlichen und tierischen Stoffwechsel auch das der Eiweißhydrolyse entstammende Tyrosin in den meisten Fällen vollständig unter Bildung von CO_2 und Wasser. Jedenfalls wird man einst in Zukunft von totalen Verarbeitungen aromatischer Verbindungen im Stoffwechsel mehr berichten können, als es derzeit der Fall ist. Deshalb erscheint es geboten, aus dem Erhaltenbleiben von Benzolderivaten im destructiven Stoffwechsel nicht glattweg zu schließen, daß ein physiologischer Abbau dieser Stoffe unmöglich ist, sondern sich stets zu vergegenwärtigen, daß die Eigenart der Regulierung chemischer Prozesse im Organismus entscheidet, ob Abbau stattfindet oder nicht. Eventuell, unter anderen Lebensbedingungen, werden Substanzen, deren Weiterverarbeitung durch die chemischen Mittel der Zelle möglich ist, aus physiologischen Gründen unzersetzt abgelagert.

Die aromatischen Verbindungen im Pflanzenorganismus sind großenteils enorm kohlenstoffreiche (80% und mehr C) und dabei sauerstoffarme oder sauerstofffreie Substanzen. Für viele von ihnen ist es daher ganz ausgeschlossen, daß sie aus oxydativen Umsetzungen hervorgehen; höchstens können sie nicht weiter oxydierbare Bruchstücke von partiell oxydierbaren Stoffen darstellen. Im Verfolge dieser Überlegungen mag es bemerkenswert erscheinen, daß die meisten der pflanzlichen Benzolderivate im Tierleibe nie gebildet werden. Die Annahme, daß viele Benzolderivate, welche in der Pflanze entstehen, Substanzen sind, in denen der schwierig zu verarbeitende Überschuß des assimilierten Kohlenstoffes als Excret abgelagert wird, hat daher einiges für sich. Doch wäre es nicht richtig, einseitig die Zuckersynthese in ursächlichen Zusammenhang mit der Bildung carbocyclischer Substanzen in der Pflanze zu setzen. Wir kennen im Tyrosin, Phenylalanin, Tryptophan aromatische Eiweißspaltungsprodukte, welche sehr leicht in stickstofffreie Benzolabkömmlinge übergehen, von welchen eine Anzahl durch Desamidierung der Amino-

---

1) G. MEILLÈRE, Soc. Biol., *62*, 1096 (1907). — 2) E. DRECHSEL, Journ. prakt. Chem., *38*, 65 (1888). Hydrierung mehrwertiger Phenole: IPATJEW u. LUGOWOJ, Journ. russ. phys.chem. Ges., *46*, 470 (1914).

säuren entstandener Produkte bereits bekannt ist. Vielleicht ist es kein Zufall, daß zahlreiche aromatische Verbindungen im Organismus gefunden werden, welche eine dreigliederige Seitenkette wie Tyrosin besitzen; wir wissen auch von mehrfachem Vorkommen von Methyltyrosin in Rinden, offenbar als Stoffwechselendprodukt. Für die Phenolschwefelsäuren, die im Harn zur Ausscheidung gelangen, wies BAUMANN überzeugend den Zusammenhang mit dem Tyrosin des Tierkörpers nach. Für das hier und da im Pflanzenorganismus auftretende Phenol gilt möglicherweise dieselbe Beziehung. Es wäre zu weitläufig und würde nach dem heutigen Stande der Biochemie zu bestimmten Folgerungen kaum führen können, wenn hier eine Diskussion über die zahlreichen Möglichkeiten der Entstehung von Benzolderivaten aus offenen Kohlenstoffketten in extenso angeschlossen würde, zumal eine derartige Übersicht keine anderen Gesichtspunkte entwickeln könnte, als man sie in den Handbüchern der organischen Chemie dargelegt findet.

Nur wenige Fälle seien kurz hervorgehoben. Zuerst die Beobachtung von HOPPE-SEYLER(1), daß beim Erhitzen von Zuckerarten oder Polysacchariden auf 280° im geschlossenen Rohr neben CO_2 konstant kleine Mengen von Brenzcatechin und Protocatechusäure entstehen. Der Mechanismus dieser wichtigen Reaktion ist ebenso unbekannt, wie die Frage als unentschieden gelten muß, ob solche Reaktionen auch unter Bedingungen, die im Organismus realisierbar sind, möglich sind. Bemerkenswert ist es, daß der Quercit, ein natürlich vorkommendes Pentaoxy-

```
                      CH2
                     /   \
               HOHC/       \CHOH
Hexahydrobenzol    |       |        bei der Oxydation Schleimsäure
               HOHC\       /CHOH
                     \   /
                     CHOH
```

liefert, welche auch aus d-Galactose durch Oxydation entsteht:

```
      /COOH
HOHC/     COOH
   |       |      .  Wie leicht aber auf ganz anderem Wege eine
HOHC\     /CHOH
      \  /
      CHOH
```

Ringschließung bei aliphatischen Stoffen des Pflanzenorganismus erfolgt, lehrt das von TIEMANN und SEMMLER klargelegte Beispiel des Citrals, welches bei Behandlung mit $KHSO_4$, unter Ringschluß in Cymol übergeht.

Für die Ansicht, daß reichliche Versorgung mit Kohlenstoffverbindungen und der an eine solche angepaßte Stoffwechsel, wie er sich bei den grünen, Kohlensäure assimilierenden Pflanzen findet, eine günstige Vorbedingung für die Entstehung aromatischer Verbindungen schafft, mag das relative Zurücktreten der Benzolderivate in saprophytischen Pilzen geltend gemacht werden, während in den mit assimilierenden Algenzellen ausgerüsteten Flechten viele Benzolderivate beobachtet werden.

1) F. HOPPE-SEYLER, Ber. chem. Ges., *4*, 15 (1870).

Ferner das Zurücktreten aromatischer Verbindungen bei phanerogamen Parasiten und Saprophyten, deren Zellhautgerüst aus ähnlichen Gründen weniger massig ausgebildet erscheint; endlich die reichliche Produktion aromatischer Stoffe bei vielen Sonnenpflanzen im Gegensatze zu schattenliebenden Gewächsen.

Vom biologischen Standpunkte, welcher vielleicht auch biochemische Gesichtspunkte eröffnen kann, mag man zwei große Gruppen von Benzolderivaten unter den Stoffen des pflanzlichen Organismus unterscheiden. Die erste Gruppe umfaßt Substanzen, welche in lebenden Geweben diffus, gelöst oder in Tröpfchen suspendiert, in Plasma oder Zellsaft vorkommen. Es sind dies Phenole, Phenolsäuren, Oxysäuren der verschiedensten Art, mit Einschluß der sogenannten „Gerbstoffe" der Rinden und anderer Organe. Ich fasse diese Substanzen als omnicelluläre, ubiquitäre oder diffus verbreitete Benzolderivate zusammen. Dies sind nie Kohlenwasserstoffe, meist phenolartige Stoffe, entweder selbst in Wasser löslich oder wenigstens als wasserlösliche Glucoside vorkommend. Die zweite Gruppe von Benzolderivaten wird stets in besonderen Sekretzellen oder größeren Sekretlücken, Kanälen oder auch in Milchsaftbehältern im Innern, oder durch Hautdrüsen auf der Oberfläche der Pflanzen abgelagert. Diese Substanzen seien als Benzolderivate idioblastären Vorkommens den ersteren gegenübergestellt. Sie sind fast stets wasserunlöslich, sehr sauerstoffarm oder O-frei. Hierher zählen die Terpene, viele Säuren, Alkohole, Aldehyde. Die Scheidung beider Gruppen ist nicht so scharf, als daß nicht manche Substanzen sowohl omnicellulär als idioblastär vorkommen könnten. Eugenol z. B. ist als freies Phenol in Sekretbehältern, sowie als Glucosid omnicellulär bekannt. Immerhin trifft aber die gegebene Unterscheidung in der größten Mehrzahl der Fälle zu.

§ 2.

Omnicellulär verbreitete Benzolderivate: ein- und mehrwertige Phenole.

Hydroxyderivate des Benzols oder Phenole sind sehr häufige Stoffwechselprodukte, besonders mehrwertige Phenole. Der chemische Charakter von Phenolen ist bekanntlich weit verschieden von aliphatischen primären, sekundären und tertiären Alkoholen. Sie bilden beständige Alkaliverbindungen, sind nicht leicht zu verestern, sie bilden mit HNO_2 Nitrosoderivate, welche durch konzentrierte H_2SO_4 leicht zu dunkelblauen Farbstoffen nicht näher bekannter Natur („Dichroine") kondensiert werden: Phenolreaktion von Liebermann (**1**). Dieser Reaktion stehen nahe die von Plugge (**2**) angegebene Phenolprobe mit HNO_2-haltigem Mercurinitrat, sowie die bekannte Probe von Lassaigne-Millon. Bezüglich der letzteren hat Nasse (**3**) gezeigt, daß alle einwertigen Phenole Rotfärbung mit Mercurinitrat, Mercuronitrat und salpetriger Säure liefern. Mit verschiedenen Aldehyden bei Gegenwart von Mineralsäuren lassen sich Phenole sehr häufig unter Farbstoffbildung kondensieren. Praktisch benutzt man dieses Verhalten bei der Anwendung von Vanillin-H_2SO_4 als Phenolreagens (**4**),

1) C. Liebermann, Ber. chem. Ges., *7*, 1098 (1874). — **2**) Plugge, Ztsch. analyt. Chem., *11*, 173 (1872); *14*, 13 (1875); Arch. Pharm., *228*, 9 (1889). — **3**) O. Nasse, Ber. Naturf. Ges. Halle (1879). Vgl. auch Nickel, Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen, 2. Aufl., p. 5 (1890). — **4**) Hierzu J. H. Kastle, Chem. Zentr. (1906), I, 1575; auch W. Tichomirow, Compt. rend., *143*, 922 (1906). L. Rosenthaler, Ztsch. analyt. Chem., *44*, 292 (1905).

von Formaldehyd-HCl oder -H_2SO_4 (1), von EHRLICHschem Aldehydreagens (2), Methylglyoxal (3). Auch Furfurol-HCl gibt mit mehreren Phenolen eine blaue Reaktion (4). Sehr wichtig sind die violetten, blauen, grünen oder rotbraunen Reaktionen zahlreicher Phenole mit Eisensalzen, welche sich sogar zur Charakterisierung der Stellung von Phenolhydroxylen verwenden lassen (5). Phosphorwolframsäure in alkalischer Lösung gibt mit Phenolen Blaufärbung (6). Zusatz von Urannitrat erzeugt eine rote Farbenreaktion: LAMALsche Phenolprobe (7). Zinksalze in ammoniakalischer Lösung erzeugen Blaufärbung mit Phenolen, ebenso andere Schwermetallsalze (8). Allylalkohol und Bromwasser gibt mit Phenolen Farbenreaktionen, indem sich dabei Glycerinaldehyd aus dem Alkohol bildet (9). Fällung von Phenolen erzielt man durch Überführung derselben in die Tribrom- oder in die Trijodverbindung, was zur quantitativen Bestimmung ausgenutzt wird. Geeignet ist auch die Fällung als Naphthylurethane mittels α-Naphthylisocyanat (10). Zur Abtrennung von Phenolen aus Gemischen von Pflanzenstoffen, wie aus ätherischen Ölen, sind die Angaben von KREMERS und SCHNEIDER (11) zu vergleichen.

Hinsichtlich der mikrochemischen Methodik muß auf die einschlägige Literatur verwiesen werden (12). Isolierung mittels Mikrosublimation erwies sich hier vielfach verwendbar (13).

Hinsichtlich der Entstehung von Phenolen im Pflanzenorganismus ist nicht viel bekannt. Im Tierkörper entstehen Phenole leicht aus zugeführten Benzolkohlenwasserstoffen und sie werden als Phenolschwefelsäuren ausgeschieden. Umgekehrt dürften in der Pflanze wohl manche Benzolkohlenwasserstoffe durch Reduktion aus Phenolen hervorgehen. Viele aromatische Säuren gehen sehr leicht unter Kohlensäureabspaltung in Phenole über; so liefert Orcincarbonsäure schon beim Kochen mit Wasser Orcin. Andererseits reagieren Phenole mit Kohlensäure unter Bildung von Carbonsäuren (14). Man darf annehmen, daß solche Reaktionen in beiden Richtungen im Organismus nicht selten vollzogen werden. Jedenfalls findet bei der Phenolbildung aus Eiweiß, bzw. aus aromatischen Aminosäuren, eine solche Decarboxylierung statt. Die im Laboratorium so fruchtbaren Synthesen von Aldehyden aus Phenolen nach REIMER (15) durch Alkali und Chloroform, und die entsprechende

---

1) T. SILBERMANN u. N. OZOROVITZ, Chem. Zentr. (1908), II, 1022. J. POUGNET, Bull. Sci. Pharm., *16*, 142 (1909). H. WICHELHAUS, Ber. chem. Ges., *46*, 110 (1913). — 2) M. RACIBORSKI, Bull. Acad. Sci. Cracov. (1906), p. 553. — 3) G. DENIGÈS, Bull. Soc. chim. (4), *5*, 649 (1909). — 4) A. v. BAEYER, Ber. chem. Ges., *5*, 25 (1872). — 5) Eisenreaktion: R. F. WEINLAND u. K. BINDER, Ber. chem. Ges., *45*, 148 u. 1113 (1912). G. BAYER, Biochem. Ztsch., *20*, 178 (1909). L. ROSENTHALER, Verhandl. Naturf. Ges. (1906), II, *1*, 211. — 6) O. FOLIN u. W. DENIS, Journ. Biol. Chem., *12*, 239 (1912). — 7) N. A. ORLOW, Chem.-Ztg., Rep. (1902), p. 164; Pharm. Journ., *45*, 103 (1906). J. ALOY u. F. LAPRADE, Bull. Soc. Chim. (1905), *23*, 860. — 8) A. DEL CAMPO CERDAN, Ann. Chim. analyt. appl., *14*, 205 (1909). — 9) G. DENIGÈS, Bull. Soc. Chim. (4), *5*, 878 (1909). — 10) C. NEUBERG u. E. HIRSCHBERG, Biochem. Ztsch., *27*, 339 (1910). Phenyl-Urethane: WEEHUIZEN, Rec. trav. chim. Pays Bas, *37*, 266 (1918); Pharm. Weekbl., *56*, 299 (1919). — 11) E. KREMERS u. O. SCHREINER, Chem. Zentr. (1897), II, p. 147. Quantitat. Methoden: G. FRERICHS, Ebenda (1896), II, p. 214. — 12) H. BEHRENS, Ztsch. analyt. Chem., *42*, 141 (1903). M. RACIBORSKI, Bull. Acad. Sci. Cracov. (1906), p. 553. H. MOLISCH, Mikrochemie d. Pflanze. Jena 1913, p. 133. — 13) O. TUNMANN, Apoth.-Ztg., *27*, Nr. 52 (1912). Pflanzenmikrochemie (1913), p. 23; Pharm. Zentr. Halle, *54*, 133 (1913). — 14) Vgl. S. TIJMSTRA Bz. u. B. G. EGGINK, Ber. chem. Ges., *39*, 14 (1906). — 15) REIMER, Ebenda, *9*, 423 (1876).

Synthese von Phenolcarbonsäuren durch Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff statt Chloroform, haben biochemisches Interesse bisher nicht erlangt. Auf die Frage der Pseudophenole oder Kryptophenole (1) wird noch an geeigneter Stelle einzugehen sein.

Phenol oder Carbolsäure, entdeckt 1834 durch RUNGE, kommt nach GRIFFITHS (2) in sehr kleinen Mengen in Stamm, Nadeln und Zapfen von Pinus silvestris vor, aus denen es durch Digestion mit Wasser bei 80° gewonnen wurde.

Ältere Stammteile enthielten 0,1221%.
Jüngere Stammteile enthielten 0,0654%.
Blätter je nach Alter 0,0936—0,0315%.
Zapfen 0,0773—0,0293%.

Näheres hierüber ist nicht bekannt.

Die homologen Phenole sind bei Phanerogamen nativ noch nicht gefunden. Daß Parakresol als Abbauprodukt des Tyrosins bei der Eiweißfäulnis, und zwar anaërob, wenigstens bei Fäulnis unter nicht zu reichlichem Luftzutritt entsteht, wurde mehrfach erwähnt. Auch im Tierkörper werden Phenol und Parakresol gebildet (3).

Viel häufiger als die einwertigen Phenole sind die zweiwertigen Phenole als Produkte des pflanzlichen Stoffwechsels zu verzeichnen. Dies sind

o-Dioxybenzol
Brenzcatechin
(Pyrocatechol)

p-Dioxybenzol
Hydrochinon
(Hydrochinol)

m-Dioxybenzol
Resorcin
(Resorcinol)

Natives Vorkommen von Brenzcatechin findet sich mehrfach angegeben. Nach FLÜCKIGERS (jedoch nicht unbestrittener) Meinung ist es im Kino vorgebildet. GORUP-BESANEZ (4) konstatierte es in sehr kleiner Menge in den grünen Blättern und im Safte der Beeren von Ampelopsis hederacea (Quinaria quinquefolia), KRAUS in herbstlich gefärbten Blättern von Aesculus, doch wurde die Richtigkeit dieser Angaben durch PREUSSE (5) bezweifelt. LIPPMANN (6) fand im Rübenrohzucker Brenzcatechin. Auch hat man versucht, die bekannte Dunkelfärbung von Rübensaft auf Vorkommen von Brenzcatechin zu beziehen (7). LIPPMANN (8) entdeckte Brenzcatechin in Platanusrinden. Von Interesse ist der Nachweis von Brenzcatechin in verschiedenen Salixarten durch WEEVERS (9), woselbst es in genetischer Beziehung zum Salicylalkohol zu stehen scheint. Welche chemischen Ver-

1) Hierzu K. AUWERS, Ber. chem. Ges., *39*, 3160 (1906). — 2) A. B. GRIFFITHS, Chem. News, *49*, 95; Ber. chem. Ges., *17*, Ref. p. 171 (1884). — 3) M. SIEGFRIED u. R. ZIMMERMANN, Biochem. Ztsch. *46*, 210 (1912). H. DITZ u. F. BARDACH, Ebenda, *42*, 347 (1912). — 4) v. GORUP BESANEZ, Ber. chem. Ges., *4*, 905 (1871); Sitz.ber. med.phys. Soc. Erlangen (1873). — 5) C. PREUSSE, Ztsch. physiol. Chem., *2*, 324 (1878) — 6) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., *20*, 3298 (1887). — 7) M. GONNERMANN, Pflüg. Arch., *123*, 635 (1908). V. GRAFE, Österr.-Ung. Ztsch. f. Zuck.Ind., 1908, H. 1. — 8) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., *51*, 272 (1918). — 9) TH. WEEVERS, Jahrb. wiss. Bot., *39*, 229 (1903).

änderungen aber zur Bildung von Brenzcatechin aus Salicylalkohol führen, ist nicht klargelegt. WEEVERS wies darauf hin, daß die Schwarzfärbung absterbender Pflanzen öfters auf Oxydation von Brenzcatechin unter Mitwirkung einer Oxydase beruhen mag. Sehr häufig erhält man Brenzcatechin als Zersetzungsprodukt aromatischer Pflanzenstoffe, wie erwähnt, selbst aus Zucker. BÖRNSTEIN (1) konnte noch aus den pflanzlichen Resten der Steinkohle Brenzcatechin gewinnen.

Brenzcatechin ist in kaltem Benzol löslich. Es ist durch Bleiacetat fällbar, reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte, FEHLINGS Lösung beim Kochen. Eisenchlorid färbt Brenzcatechinlösungen grün, und bei Zusatz von etwas Soda schlägt die Farbe nach Violettrot um. Da es aus o-Dioxybenzoesäure (Protocatechusäure) durch CO_2-Abspaltung zu erhalten ist, so mag es bei Spaltungsvorgängen öfters aus dieser Säure entstehen.

Methylbrenzcatechin oder Guajacol ist im Buchenholzteer-Kreosot nachgewiesen. Dimethylbrenzcatechin oder Veratrol hat VERMERSCH (2) aus den Samen von Sabadilla officinalis erhalten, offenbar sekundär aus der dort vorkommenden Dimethylprotocatechusäure oder Veratrumsäure gebildet. WOLFF (3) hob für verbreitete pflanzliche Chromogene, die sich unter dem Einfluß von Laccase oder Alkalicarbonaten bräunen, hervor, daß die Reaktionen solcher Stoffe dem Guajacol entsprechen. Ein bestimmter Hinweis auf Vorkommen von Guajacol ergab sich aber bisher nicht.

Resorcin, ein häufiges Produkt der Kalischmelze verschiedener Pflanzenstoffe, ist nativ noch nirgends gefunden. Doch ist von seinen Homologen das Orcin,

OH
CH_3· [Benzolring] ·OH

möglicherweise in ganz kleinen Mengen in Flechten als Abbauprodukt von Lecanorsäure und Orsellinsäure (Orcincarbonsäure) zugegen. Vom β-Orcin, einem höheren Homologen, wäre ein ähnliches Vorkommen nicht ausgeschlossen, ist jedoch bisher noch nicht bekannt. Resorcin gibt, mit Salpetersäure erwärmt, Rotfärbung (4).

Hydrochinon kennt man als Glucosid: Arbutin, von zahlreichen Pflanzen. Doch gab HESSE (5) auch freies Hydrochinon von den Blüten der Protea mellifera (2—5%) an; nach RIVIÈRE und BAILHACHE (6) kommt freies Hydrochinon in den Blattknospen des Birnbaums vor und LIPPMANN (7) fand es an frischen Pfropfstellen des Birnbaumes. Das Arbutin wurde 1852 durch KAWALIER (8) zuerst aus den Blättern von Arctostaphylos Uva ursi dargestellt, und ist bei den Ericaceen und nahestehenden Gruppen

---

1) BÖRNSTEIN, Ber. chem. Ges., *35*, 4324 (1902). Aluminiumverbindung von Brenzcatechin: R. F. WEINLAND u. W. DENZEL, Ebenda, *47*, 737 (1914). Verbindungen von Brenzcatechin und Phenol mit Alkali- und Erdalkalisalzen von verschiedenen Säuren: WEINLAND u. DENZEL, Ebenda, p. 2990. Ba-Verbindung: ELSNER, Sitz.ber. Wien. Ak. IIb, *128*, 107 (1919). — 2) VERMERSCH, Rep. de Pharm. (1895), p. 387; Just (1895), II, 379. — 3) J. WOLFF u. ROUCHELMANN, Compt. rend., *161*, 399 (1915). Guajacolreaktion mit HNO_3: TORTI, Boll. farm. chim., *53*, 265, 299 (1914). — 4) Vgl. TORTI, l. c. 1914. — 5) O. HESSE, Lieb. Ann., *290*, 317, (1896). — 6) G. RIVIÈRE u. G. BAILHACHE, Compt. rend., *139*, 81 (1904). — 7) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., *51*, 272 (1918). — 8) KAWALIER, Lieb. Ann., *82*, 241 (1852); *84*, 356 (1852). A. FICHTENHOLZ, Journ. Pharm. et Chim. (7), *4*, 441 (1911).

verbreitet; z. B. in Gaultheria procumbens (**1**), in verschiedenen Pirolaceen(**2**), in Kalmia latifolia und angustifolia (**3**). Für Vaccinium Vitis idaea ist durch KANGER und KARGES neben Arbutin auch freies Hydrochinon in Blättern und Blüten nachgewiesen (**4**). Das Vacciniin von CLAASSEN (**5**), sowie das Oxycoccin desselben Autors sind wohl mit Arbutin identisch. Von den Proteaceen, die BOURQUELOT (**6**) untersuchte, enthielt das Laub von Grevillea robusta am meisten Arbutin; weniger war in Banksia integrifolia und Hakea suaveolens enthalten. Die Blätter von Pirus communis lieferten BOURQUELOT (**7**) verschieden große Arbutinmengen, pro Kilogramm Laub 12 bis 14 g Glucosid. Auch die Zweigspitzen führen Arbutin. Das Schwarzwerden des Laubes im Herbst beruht auf Oxydation des abgespaltenen Hydrochinons. Im Herbst findet weder Vermehrung noch Verminderung des Glucosides in den Blättern statt. Stamm und Wurzel enthalten nur wenig Arbutin. Nach BOURQUELOT wird das Glucosid durch Emulsin gespalten. Immerhin ist es ungewiß, ob das in Pirus vorhandene auf Arbutin wirksame Enzym mit dem Amygdalin spaltenden Pirusenzym identisch ist. Wenigstens hat SIGMUND (**8**) für Calluna und Vaccinium gezeigt, daß man hier von einer besonderen Arbutase sprechen kann, indem das Enzym nicht auf Amygdalin einwirkt. Leberenzym spaltet Arbutin nach GONNERMANN (**9**). Daß das Aglucon von Arbutin Hydrochinon ist, erkannte zuerst STRECKER (**10**). Arbutin gibt die (auch anderen Phenolen eigene) Reaktion von JUNGMANN: Blaufärbung mit ammoniakalischer Lösung von Phosphorwolfram- oder Phosphormolybdänsäure (**11**), ferner eine blaue Eisenreaktion. Zur Darstellung des Arbutins benutzte HÉRISSEY (**12**) die Fällung der alkoholischen Lösung durch Kaliumhydroxyd. Im übrigen sind hinsichtlich Drehungskonstante, Darstellung und Bestimmung des Arbutins die eingehenden Studien von BOURQUELOT (**13**) einzusehen. Die BOURQUELOTsche „enzymolytische Reduktionszahl", die sich aus der Differenz vor und nach der Glucosidspaltung durch Emulsin berechnet, ist für Arbutin 581. Da Arbutus, Azalea, Calluna nur Werte wie 333, 368, 337 geben, so könnten dort andere Glucoside vorliegen (**14**). MANNICH (**15**) hat das Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7$, aus Acetobromglucose und Hydrochinon über Tetraacetylarbutin synthetisch dargestellt. Zum mikrochemischen Arbutinnachweise suchte TUNMANN (**16**)

1) F. DROELLE, Amer. Journ. Pharm. (4), *18*, 229 (1887). — **2**) E. N. SMITH, Ebenda (4), *11*, 549 (1881). A. FICHTENHOLZ, Journ. Pharm. et Chim. (7), *2*, 193 (1910). — **3**) KENNEDY, Amer. Journ. Pharm. (1875), p. 5. DEIBERT, Ebenda (1886). — **4**) A. KANGER, Arch. exp. Pathol., *50*, 46 (1903). M. KARGES, Dissert. Dorpat (1902); Just (1902), II, 32. — **5**) CLAASSEN, Chem. News, *52*, 78 (1885); Amer. Journ. Pharm. (1886), p. 321. — Zusammenfassung über Arbutin bei G. VULPIUS, Arch. Pharm., *223*, 432 (1885). ZWENGER u. HIMMELMANN, Lieb. Ann., *129*, 203. MAISCH, Amer. Journ. Pharm., *46*, 314 (1874). — **6**) E. BOURQUELOT u. A. FICHTENHOLZ, Compt. rend., *154*, 1106; Journ. Pharm. et Chim. (7), *5*, 425 (1912). Für die Blätter der Hakea laurina: BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Compt. rend., *168*, 414 (1919). — **7**) BOURQUELOT u. A. FICHTENHOLZ, Ebenda, *151*, 81 (1910); *153*, 468 (1911); Journ. Pharm. et Chim. (7), *2*, 97 (1910); *3*, 5 (1911); *4*, 145 (1911). — **8**) W. SIGMUND, Sitz.ber. Wien. Ak., *117*, I, 1213 (1908). — **9**) M. GONNERMANN, Pflüg. Arch., *113*, 168 (1906). Das abgespaltene Hydrochinon hemmt die Reaktionsgeschwindigkeit nach FICHTENHOLZ, Journ. Pharm. et Chim., *30*, 200 (1909). — **10**) STRECKER, Lieb. Ann., *107*, 228; *118*, 292. — **11**) Vgl. A. FICHTENHOLZ, Journ. Pharm. et Chim. (6), *28*, 255 (1908). Reaktionen: C. REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *47*, 555 (1906). MESSNER, Ebenda, *61*. 454 (1920). — **12**) H. HÉRISSEY, Compt. rend., *151*, 444 (1910); Journ. Pharm. et Chim. (7), *2*, 248; Bull. Soc. Chim. (4), *7*, 1054 (1910). — **13**) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Compt. rend., *146*, 764 (1908). BOURQUELOT u. A. FICHTENHOLZ, Journ. Pharm. et Chim. (7), *1*, 62 (1910). A. FICHTENHOLZ, Ebenda, (7), *4*, 441 (1911). — **14**) BOURQUELOT u. A. FICHTENHOLZ, Ebenda (7), *8*, 158 (1913). — **15**) C. MANNICH, Arch. Pharm., *250*, 547 (1912); Verhandl. Naturf. Ges., (1912), II, *1*, 166. — **16**) O. TUNMANN, Pharm. Zentr.Halle, *47*, 945 (1906).

die mit H_2SO_4 und HNO_3 eintretende chromgelbe Färbung in arbutinhaltigen Zellen zu verwenden. BOURQUELOT und FICHTENHOLZ führten den Nachweis des Arbutins durch die „biochemische Methode" unter Anwendung spaltender Enzyme aus. Bei der fermentativen Oxydation von Hydrochinon bildet sich nach MARCHANDIER (1) zunächst Chinon, welches mit unverändertem Hydrochinon zum Teil Chinhydron formiert. Weiterhin erst entstehen die dunklen Färbungen.

Methylarbutin wies SCHIFF (2) als Begleiter von Arbutin bei Ericaceen nach, nachdem HLASIWETZ und HABERMANN (3) das Vorkommen von Methylhydrochinon in kleiner Menge unter den Spaltungsprodukten von Arbutinpräparaten nachgewiesen hatten. Synthetisch ist Methylarbutin sowohl von Arbutin aus, als von Methylhydrochinon aus, zugänglich. Die Reaktionen von Methylarbutin hat BOURQUELOT (4) behandelt. Bekannt ist das Vorkommen von Methylarbutin in Arctostaphylos. Nach FICHTENHOLZ ist es wahrscheinlich in Spuren auch in Pirola rotundifolia zugegen. BOURQUELOT führt die Erscheinung, daß die Blätter mancher Birnbaumsorten beim Absterben nicht schwarz, sondern gelb werden, auf Methylarbutin zurück.

Für die Entstehung des Arbutins im Organismus könnte das Vorkommen von Chinasäure in den genannten Ericaceen wichtig sein. Chinasäure gibt bei der Oxydation Hydrochinon: $C_7H_{12}O_6 + O = C_6H_6O_2 + CO_2 + 3\,H_2O$. Vielleicht ist Hydrochinon ein oxydatives Abbauprodukt der Chinasäure. Eine auf Chinasäure wirksame Oxydase hat sich bei Arctostaphylos aber bisher nicht nachweisen lassen. Die Chinasäure selbst könnte aus Zucker hervorgehen, doch fehlen bestimmtere Vorstellungen über solche Vorgänge. — Arbutin permeïrt das Zellplasma nicht (5).

Von den dreiwertigen Phenolen:

Pyrogallol	Phloroglucin	Oxyhydrochinon
OH (1), OH (2), OH (3)	OH (1), OH (3), OH (5)	OH (1), OH (2), OH (4)

wird Phloroglucin häufig als Stoffwechselprodukt gebildet. Pyrogallol, dessen Carbonsäure die Gallussäure ist, könnte in kleiner Menge nativ als Decarboxylierungsprodukt der Gallussäure gefunden werden. Es ist übrigens relativ giftig (6). Alle seine Derivate geben eine rote Farbenreaktion mit Jod: NASSE (7). Es gibt eine rote Eisenreaktion. Oxydation in alkalischer Lösung führt zur Bildung des Purpurogallins (8). In letzterem wird ein Naphthalin-

1) L. MARCHANDIER, Journ. Pharm. et Chim. (6), *21*, 299 (1905). — 2) SCHIFF, Lieb. Ann., *206*, 159 (1881); *221*, 365 (1883); Ber. chem. Ges., *15*, 1841 (1882). — 3) HLASIWETZ u. HABERMANN, Lieb. Ann., *177*, 334 (1875); Ber. chem. Ges., *16*, 2686 (1883); Monatsh. Chem., *4*, 753 (1883). MICHAEL, Ber. chem. Ges., *14*, 2097 (1881). — 4) E. BOURQUELOT u. FICHTENHOLZ, Journ. Pharm. et Chim. (7), *1*, 62 (1910). Bestimmung: FICHTENHOLZ, Ebenda (7), *4*, 441 (1911). — 5) RUHLAND, Jahrb. wiss. Bot., *54*, 416 (1914). — 6) V. BOVET, Journ. prakt. Chem., *19*, 445; Ber. chem. Ges., *12*, 2012 (1879). — 7) O. NASSE, Ebenda, *17*, 1166 (1884). — 8) Hierüber C. GRAEBE, Ebenda, *47*, 337 (1914). M. NIERENSTEIN u. C. W. SPIERS, Ebenda, *46*. 3151 (1913).

kern vermutet. Oxyhydrochinon ist gleichfalls als pflanzliches Stoffwechselprodukt bisher unbekannt.

Phloroglucin hingegen entsteht häufig und leicht aus verschiedenen aromatischen Pflanzenstoffen. Da die Farbenreaktionen des Phloroglucins: zinnoberrote Reaktion mit Toluidinnitrat und KNO_2 mit Niederschlag: WESELSKY, WEINZIERL (**1**); ferner die Rotfärbung mit Vanillin-HCl unter Bildung von Phloroglucin-Vanillein $C_6H_3(OH)(OCH_3) \cdot CH \cdot C_6H_2 \cdot (OH)_3$ (**2**) auch von Phloroglucinderivaten gegeben werden, und durch HCl aus solchen leicht Phloroglucin abgespalten wird, so muß man mit der Annahme, daß es sich bei positivem Ausfall dieser Reaktionen um freies natives Phloroglucin handle, vorsichtig sein (**3**). In der Tat haben kritische Untersuchungen von HARTWICH und WINCKEL (**4**) nachgewiesen, daß sich freies Phloroglucin aus keinem der die Vanillin-HCl-Reaktion zeigenden Pflanzenorgane isolieren läßt, sondern wahrscheinlich allenthalben nur Gerbstoffe, welche von Phloroglucin abstammen, vorhanden sein dürften. Dies betrifft besonders die sogenannten „Inclusen". JOACHIMOWITZ (**5**) benutzte für die Untersuchung der letzteren, sowie überhaupt der Verbreitung von Phloroglucin und dessen Derivaten p-Dimethylaminobenzaldehyd in H_2SO_4 gelöst. Dabei bleibt zu beachten, daß mit diesem Reagens auch bei Gegenwart von Catechin und Catechugerbsäure Rotfärbung auftritt. Wo verholzte Membranen mit Phloroglucin abspaltenden Stoffen imbibiert sind, gelingt die rote Farbenreaktion des Holzes mit HCl allein: MULDER, HARTIG, BOEHM (**6**). Dies war das „Cyanogen" von WIGAND und das „Xylophilin" von HÖHNEL (**7**). WIESNER hat zuerst die Rolle des Phloroglucins bei dieser Reaktion erkannt (**8**). Ebenso kann man Phloroglucin mit der alkoholischen Lösung des aus Holz dargestellten Hadromals und Salzsäure nachweisen (**9**). Mit Hilfe der oben genannten Reaktionen wiesen WEINZIERL, WAAGE (**10**) und JOACHIMOWITZ Phloroglucinderivate oder freies Phloroglucin sehr verbreitet nach, besonders in der Rinde, im Phellogen von Holzpflanzen, vor allem bei Pomaceen und Prunaceen, weniger im Holze, am reichlichsten in älteren Rinden. WAAGE sah Phloroglucinreaktion ferner im Marke, Phloemparenchym, Rindenparenchym, in Haaren, Laubblättern, Blütenteilen, und konstatierte Vorkommen in Vacuolen lebenden Protoplasmas.

Phloroglucin ist sublimierbar. Die wässerige Lösung schmeckt süß, gibt eine blaue Eisenreaktion, ist durch Bleiacetat, auch durch Methylenblau fällbar. Quantitativ wird Phloroglucin (und Resorcin) mittels Fällung durch Furol in salzsaurer Lösung bestimmt (**11**). Phloroglucin entsteht relativ leicht durch Kondensation aliphatischer Säureester. Denkwürdig ist die Synthese des Phloroglucins aus Malonsäure-Äthylester mit Natrium bei 145^0: BAEYER (**12**). Hierbei wird zunächst Natrium-Phloroglucintricarbonsäureester gebildet, welcher in der Kalischmelze Phloroglucin ergibt.

---

1) P. WESELSKY, Ber. chem. Ges., *9*, 216 (1876). TH. v. WEINZIERL, Österr. bot. Ztsch., *26*, 285 (1876). — **2**) O. LINDT, Ztsch. wiss. Mikr., *2*, 495 (1885). F. WENZEL u. L. FINKELSTEIN, Monatsh. Chem., *34*, 1915 (1913), haben jedoch ETTIS Kondensationsprodukt nicht mehr krystallinisch erhalten können. — **3**) H. MÖLLER, Ber. pharm. Ges., *7*, 344 (1897). — **4**) C. HARTWICH u. M. WINCKEL, Arch. Pharm., *242*, 462 (1904). M. WINCKEL, Dissert. Bern (1904). Verbreitung der Vanillin-HCl-Reaktion: L. ROSENTHALER, Ztsch. analyt. Chem., *44*, 292 (1905). — **5**) JOACHIMOWITZ, Biochem. Ztsch., *82*, 324 (1917). — **6**) MULDER, Physiol. Chem. (1844), p. 449, 472, 477, 493. HARTIG, Bot. Ztg. (1855), p. 222. BOEHM, Sitz.ber. Wien. Ak. (1862), *2*, 399. — **7**) WIGAND, Bot. Ztg. (1862), p. 121. v. HÖHNEL, Sitz.ber. Wien. Ak., *76*, I, 698 (1877). — **8**) WIESNER, Ebenda, *77*, I, 60 (1878). — **9**) F. CZAPEK, Ztsch. physiol. Chem., *27*, 161 (1899). — **10**) TH. WAAGE, Ber. bot. Ges., *8*, 250 (1890). — **11**) Hierzu VOTOČEK, Ber. chem. Ges., *49*, 2546 (1916). — **12**) A. v. BAEYER, Ebenda, *18*, 3454 (1885). Weitere Synthesen: SM. JERDAN, Journ. Chem.

Vom Phloroglucin kennt man eine Reihe natürlich vorkommender Glucoside. Das Phloridzin, ein Begleiter des Phloroglucins in verschiedenen Rosaceen, besonders in den Blattknospen und in der Wurzelrinde von Pirus Malus, entdeckt 1835 durch DE KONINCK und STAS (1), hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{24}O_{10}$, 2 aqu., und zerfällt bei der Hydrolyse in d-Glucose und Phloretin $C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{14}O_5$: RENNIE, STRECKER (2). Daß die früher so genannte „Phlorose" Traubenzucker ist, zeigten SCHUNCK und MARCHLEWSKI (3). Phloretin $C_{15}H_{14}O_5$ kommt in Pflanzen vielleicht auch frei vor. MICHAEL (4) erkannte, daß es den Phloroglucinester der Paroxy-Hydratropasäure oder Phloretinsäure darstellt:

Phloretinsäure: OH · C_6H_4 · CH · CH_3 · COOH;

Phloretin OH · C_6H_4 · CH · CH_3 · COO · $C_6H_3(OH)_2$

Mit Alkali hydrolysiert, liefert Phloridzin nach CREMER und SEUFFERT (5) Phloroglucinglucosid oder Phlorin.

ROCHLEDERS Isophloridzin ist nach SCHIFF (6) mit Phloridzin identisch. Das Glycyphyllin, im Wasserextrakt der Blätter und des Stengels von Smilax glycyphylla durch WRIGHT und RENNIE (7) gefunden, ist ein Glucosid der Zusammensetzung $C_{21}H_{24}O_9$, 3 aqu., und liefert bei der Hydrolyse Phloretin und Rhamnose.

Hesperidin ist das Glucosid unreifer und reifer Citrusfrüchte, wie 1828 LEBRETON zeigte (8). Es ist leicht durch Einlegen des Materials in Alkohol in Sphäriten auszufällen: PFEFFER (9). TUNMANN (10) hat die Benennung Hesperidin auf alle Substanzen auszudehnen vorgeschlagen, welche bei der gleichen Behandlung Krystallausscheidungen bilden. Biochemisch ist diese Begriffsbestimmung nicht unbedingt empfehlenswert, wenngleich praktische Vorteile aus einer solchen Gruppenbenennung erwachsen. Hesperidin kommt bei Citrus nicht nur in den Früchten, sondern auch in allen Achsen- und Blattorganen vor, niemals jedoch in den Sekreträumen. Nach ZENETTI (11) ist in den Blättern von Barosma crenatum Hesperidin enthalten. SCHULZE (12) gab das Glucosid für eine Reihe anderer Barosma-Arten, für

Soc., *71*, 1106 (1897). Enol-Keto-Isomerie des Phloroglucins: E. P. HEDLEY, Proc. Chem. Soc., *22*, 106 (1906). M. NIERENSTEIN, Collegium (1906), p. 14. G. HELLER, Ber. chem. Ges., *42*, 2736 (1909). Acetophloroglucin: A. GÖSCHKE u. J. TAMBOR, Ebenda, *45*, 1237 (1912).

1) DE KONINCK, Lieb. Ann., *15*, 75 u. 258. J. S. STAS, Annal. Chim. et Phys. (2), *61*, 151 (1836); *69*, 367 (1838). RIVIÈRE u. BAILHACHE, Compt. rend., *139*, 81 (1904). — 2) E. RENNIE, Journ. Chem. Soc. (1887), I, 634. STRECKER, Lieb. Ann., *74*, 184 (1850). SCHIFF, Ber. chem. Ges., *2*, 743 (1869). — 3) SCHUNCK u. MARCHLEWSKI, Ebenda, *26*, 942 (1893). — 4) MICHAEL, Ebenda, *27*, 2686 (1894). Synthese des Phloretins: E. FISCHER u. NOURI, Ebenda, *50*, 611 (1917); Sitz.ber. preuß. Ak. Berlin 1916. p. 982. — 5) M. CREMER u. R. W. SEUFFERT, Ebenda, *45*, 2565 (1912). — 6) SCHIFF, Lieb. Ann., *229*, 371 (1885). — 7) C. R. A. WRIGHT u. C. H. RENNIE, Journ. Chem. Soc., *39*, 237 (1881). RENNIE, Ebenda (1886), p. 857; Chem. News, *54*, 258 (1886); Amer. Journ. Pharm. (4), *18*, 263 (1887). — 8) LEBRETON, Journ. de Pharm., *14*, 377 (1828). — 9) W. PFEFFER, Bot. Ztg. (1874), p. 529. — 10) O. TUNMANN, Apoth.-Ztg., *24*, 731 (1909); Schweiz. Woch.sch. Chem. u. Pharm. (1909), p. 51; Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., *63*, 447 (1909); Verhandl. Naturf.Ges. (1909), II, *1*, 113. — 11) P. ZENETTI, Arch. Pharm., *232*, 104 (1895). Diosmin: P. SPICA, Ber. chem. Ges., *21*, 527 (1888) = Hesperidin. — 12) HILM. SCHULZE, Beiheft. Bot. Zentr., *12*, 55 (1902).

Toddalia aculeata Lam. und Skimmia japonica Thunb. an, so daß wir das Hesperidin als eine bei Rutaceen nicht selten vorkommende Substanz ansehen dürfen. Nach A. E. VOGL (1) führen die grünen Teile der Scrophularia nodosa Hesperidin. TUNMANN (2) wies bei Hyssopus officinalis reichlich Hesperidin nach; bei Labiaten ist Hesperidin wohl verbreitet. In Umbelliferenfrüchten findet sich Hesperidin nicht selten im Mesocarp, besonders in der Epidermis (3). Wahrscheinlich werden viele der von BORODIN (4) angegebenen Krystallisationen wirklich Hesperidin betreffen, doch ist aus den Löslichkeitsverhältnissen und der Gelbfärbung mit Alkalien allein nichts bestimmtes zu entnehmen ohne chemische Feststellung. HILGER und HOFFMANN (5) erkannten die Glucosidnatur des Hesperidins. Das Aglucon heißt Hesperetin oder Hesperitin; aus ihm wird durch Verseifung Phloroglucin und Hesperitinsäure gewonnen. WILL sowie TANRET (6) fanden in dem entstehenden Zucker Traubenzucker und Rhamnose. Infolgedessen wird die Spaltungsgleichung des Hesperidins zu schreiben sein:

$$C_{50}H_{60}O_{27} + 3\,H_2O = C_6H_{14}O_6 + 2C_6H_{12}O_6 + C_{32}H_{28}O_{12}$$

Welches Trisaccharid dem Hesperidin zugrunde liegt, ist bisher nicht erforscht. Aus Hesperitin, dessen Formel nach PERKIN (7) $C_{32}H_{28}O_{12}$ ist, wurde durch TIEMANN und WILL (8) Phloroglucin und Hesperitinsäure erhalten. Letztere ist mit Isoferulasäure oder m-Oxy-p-Methoxyzimtsäure

CH : CH · COOH
(Benzolring) · OH
OCH₃

identisch. Entsprechend dieser Konstitution liefert Hesperitinsäure bei der Oxydation Isovanillin

COH
(Benzolring) · OH
OCH₃

. Durch seine Konstitution gehört Hesperitin zu den Chalkonderivaten, welche sich vom Benzalacetophenon ableiten und tritt in biochemische Beziehungen zu den Flavonstoffen (9) [vgl. S. 403]. Es sei bemerkt, daß Isoferulasäure im Rhizom von Cimicifuga racemosa nachgewiesen ist (10). Weil, wie POMER und TUTIN erfuhren (11), Hesperitin nicht durch Schwefelsäure, sondern durch KOH spaltbar ist, so kann es kein Phloroglucinester sein, wie bisher angenommen wurde, sondern hat Ketonstruktur:

---

1) A. E. VOGL, Pharm. Journ., *4*, 2 u. 101 (1896). — 2) O. TUNMANN, Pharm. Zentr.Halle, 1915, Nr. 14. Dort auch ältere Literatur. — 3) J. STYGER, Schweiz. Apoth.-Ztg., *57*, 3 (1919). AD. MEYER, Abh. Naturf.Ges. Halle, 1882, *15*, 452. — 4) BORODIN, Sitz.ber. bot. Sekt. Ges. Nat. Petersburg, 1883. — 5) A. HILGER u. E. HOFFMANN, Ber. chem. Ges., *9*, 26 u. 685 (1876). — 6) W. WILL, Ebenda, *20*, 1186 (1887). C. TANRET, Bull. Soc. Chim., *49*, 20 (1888). — 7) PERKIN, Proc. Chem. Soc., 1898/99, Nr. 198, p. 185. — 8) TIEMANN u. WILL, Ber. chem. Ges., *14*, 946 (1881). — 9) Vgl. E. BARGELLINI u. L. BINI, Gazz. chim. ital., *41*, II, 435 (1911); Ebenda. *44*, II, 421 u. 520 (1914). OESTERLE u. KUENY, Arch. Pharm., *253*, 383 (1915). — 10) H. FINNEMORE, Pharm. Journ. (4), *29*, 145 (1909). — 11) FR. B. POWER u. FR. TUTIN, Journ. Chem. Soc., *91*, 887 (1907).

OH
OH OH CH — — · OCH_3
CH
OH CO

Isomer und sehr nahe verwandt mit Hesperitin ist das von POWER und TUTIN (1) in der Hydrophyllacee Eriodictyon californicum nachgewiesene Homoeriodictyol $C_{16}H_{14}O_6$, welches von Eriodictyol $C_{15}H_{12}O_6$ daselbst begleitet wird. Homoeriodictyol gibt bei der Spaltung mit KOH Phloroglucin und Ferulasäure, verhält sich aber sonst ganz analog wie Hesperitin. Seine Konstitution muß somit die des folgenden Chalkons sein:

OCH_3
OH · ·OH CH — — · OH
OH CO

Mit Homoeriodictyol ist wahrscheinlich das Eriodictyonon von MOSSLER (2) identisch. Homoeriodictyol ist der Methyläther von Eriodictyol.

Sowohl die beiden Eriodictyonchalkone als Hesperitin geben bei erschöpfender Metyhlierung dasselbe Methoxylchalkon, dessen Synthese gleichfalls TUTIN gelungen ist. Nach PONTI (3) finden sich Ferulasäure sowohl als Homoeriodictyol auch in Ajuga Iva.

TUTIN und CLEWER (4) haben aus Eriodictyon noch drei andere Phenole beschrieben: Chrysoeriol $C_{16}H_9O_3(OH)_3$, Xanthoeridol $C_{18}H_{11}(OH)_3$ und Eriodonol $C_{19}H_{14}O_3(OH)_3$, alle drei gelb gefärbt, und sichtlich Flavonkörper, die mit den angeführten Chalkonen in genetischem Zusammenhang stehen. Wie S. 418 erwähnt, wurde das Chrysoeriol bereits durch OESTERLE als Luteolinmethyläther erkannt.

Zu den vom Phloroglucin ableitbaren Chalkonen gehört endlich noch das Naringenin, das Aglucon eines in allen Teilen von Citrus decumana vorkommenden Glucosides, Naringin oder Isohesperidin. Naringin, 1857 durch DE VRIJ zuerst beschrieben, identisch mit Aurantiin und Isohesperidin der Autoren, wurde vom Hesperidin durch HOFFMANN (5) unterschieden. Es ist besonders reichlich in den Blättern enthalten. WILL (6) stellte die Spaltung des Naringins in Rhamnose und das phenolartige Naringenin fest. Nach TANRET (7) soll etwas Naringin gemeinsam mit Hesperidin auch in der Rinde der bitteren Orangen vorkommen. Naringenin ist $C_{15}H_{12}O_5$. Mit KOH wird letzteres in Phloroglucin und Paracumarsäure zerlegt. TUTIN,

---

1) FR. B. POWER u. FR. TUTIN, Journ. Chem. Soc., *91*, 887 (1907); Chem. Zentr. (1907), II. 916; Proc. Chem. Soc., *23*, 243 (1907). FR. TUTIN u. FR. W. CATON, Journ. Chem. Soc., *97*, 2054, 2062 (1910). Die „Eriodictyonsäure" von A. QUIRINI, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., *26*, 159 (1888), war wohl unreines Homoeriodictyol. — 2) G. MOSSLER, Monatsh. Chem., *28*, 1029 (1907); Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., *45*, 135 (1907); Lieb. Ann., *351*, 233 (1907). — 3) U. PONTI, Gazz. chim. ital., *39*, II, 349 (1909). — 4) FR. TUTIN u. H. W. B. CLEWER, Journ. Chem. Soc., *95*, 81 (1909). — 5) E. HOFFMANN, Arch. Pharm., *214*, 139 (1879). — 6) W. WILL, Ber. chem. Ges., *18*, 1311 (1885); *20*, 295 (1887). — 7) TANRET, Compt. rend., *102*, 518 (1886).

ferner SONN (**1**), haben gezeigt, daß auch hier kein Phloroglucinester, sondern ein Keton vorliegt, von analogem Bau wie Hesperitin. Es hat den Bau eines

Trioxyphenyl-Oxystyrylketons:

$$\mathrm{OH}\cdot C_6H(\mathrm{OH})_2 \cdot \mathrm{CO}-\mathrm{CH}=\mathrm{CH}-C_6H_4\cdot \mathrm{OH}$$

Die Formel von Naringin wurde mit $C_{23}H_{28}O_{12}$ angegeben. ZOLLER (**2**) hingegen nimmt die Zusammensetzung $C_{21}H_{26}O_{11} + 4$ aq. an. Bei der Hydrolyse fand dieser Autor Rhamnose und wenig Glucose entstehend.

Wenig bekannte Aurantieenglucoside sind: Aurantiamarin von TANRET (**3**), Limonin von BERNAYS (**4**), das Murrayin $C_{18}H_{22}O_{10}$ aus Murraya exotica L., 1869 durch DE VRIJ und BLAS isoliert, welches bei der Hydrolyse Murrayetin $C_{12}H_{12}O_5$ abspaltet, und das Aeglein aus Aegle sepiaria [PENZIG (**5**)]. Es ist unbekannt, ob diese Stoffe mit Phloroglucin zusammenhängen. Das Barosmin (Diosmin) von SPICA (**6**) ist wohl identisch mit Hesperidin.

Über die physiologische Rolle und den Chemismus der Entstehung des Phloroglucins in der Pflanze ist sehr wenig bekannt. Daß sich dieses Phenol aktiv am Stoffwechsel beteiligt, ist nicht unwahrscheinlich. WAAGE suchte durch Versuche, in welchen Neubildung von Phloroglucin während der Keimung, sowie in Blättern, die auf Zuckerlösung schwammen, konstatierbar war, die Ansicht zu stützen, daß es aus Stärke und Zucker gebildet wird. Chemische Beziehungen zu Zucker sind jedoch keineswegs damit einwandfrei bewiesen. NICKEL (**7**) dachte an Beziehungen zu Inosit. Da Phloroglucin mit Natriumamalgam leicht in Trioxyhexahydrobenzol oder Phloroglucit

$$\mathrm{CHOH}{<}\begin{matrix}\mathrm{CH_2\cdot CHOH}\\ \mathrm{CH_2\cdot CHOH}\end{matrix}{>}\mathrm{CH_2}$$ überzuführen ist und verschiedene Synthesen aus aliphatischen Säureestern möglich sind, so ist für das als Enol und Keton sehr reaktionsfähige Phloroglucin die Entstehung aus hydrierten Benzolderivaten oder aliphatischen Verbindungen allerdings leichter vorstellbar als für andere Benzolderivate. Doch würden erst sorgfältige Feststellung von Begleitstoffen und Stoffwechselversuche eine bestimmte Meinung gestatten. Beachtenswert ist ferner die Beobachtung von CZARTKOWSKI (**8**), wonach bei Tradescantiazweigen in Zuckerlösung Phloroglucindarreichung die Anthocyaninbildung auffallend fördert, was sonst kein anderes Phenol tut. Nun gehört Phloroglucin aber zu den Abbauprodukten mehrerer, durch WILLSTÄTTER genauer bekannt gewordener Anthocyanglucoside. Auf der anderen Seite darf man nicht vergessen, daß mit der Rindenabschuppung und dem Blätterfall große Mengen von Phloroglucokörpern als nutzlose Stoffe entfernt werden, was eher gegen die Auffassung spricht, daß Phloroglucin als plastisches Material zu betrachten ist.

Die von GAUTIER (**9**) unterschiedenen Isomeren von Phloroglucin,

---

1) A. SONN, Ber. chem. Ges., *46*, 4050 (1913). Versuche zur Synthese von Naringenin: MOSIMANN u. TAMBOR, Ebenda, *49*, 1700 (1916). — **2**) H. F. ZOLLER, Journ. Ind. Eng. Chem., *10*, 364 (1918). — **3**) TANRET, Compt. rend., *102*, 518 (1886). — **4**) BERNAYS, Repertor. Pharm., *71*, 306. HOFFMANN, Ber. chem. Ges., *9*, 690 (1876). — **5**) O. PENZIG, Just (1882), 1, p. 87 u. 413. — **6**) SPICA, Gazz. chim. ital., *18*, 1 (1888); Chem. Zentr. (1888), I, 755. — **7**) NICKEL, Bot. Zentr., *45*, 396 (1890). — **8**) A. CZARTKOWSKI, Sitz.ber. Warschauer Ges. d. Wiss. (1911), p. 29. — **9**) A. GAUTIER, Compt. rend., *90*, 1003 (1880).

wie Oenoglucin, Querciglucin, Isophloroglucin dürften wohl mit Phloroglucin selbst zusammenfallen.

Nicht näher gekannte komplexe phenolartige Verbindungen sind: das Gossypol, von MARCHLEWSKI (**1**) aus Baumwollsamen dargestellt, von der Zusammensetzung $C_{13}H_{12}O_2(OH)_3$, nach CARRUTH (**2**) jedoch $C_{30}H_{28}O_9$ oder $C_{30}C_{30}O_9$. CARRUTH hält es für ein Flavonderivat. Es ist das toxische Prinzip der Baumwollsamen. Das Aloesol, von LÉGER (**3**) aus Unganda-Aloe gewonnen, dessen Chlorderivat der Formel $C_{11}H_4O_3Cl_4$ entspricht.

§ 3.

Chinone.

Die Chinone möchte man a priori, da sie in manchen Fällen, wie bei der Entstehung von Benzochinon aus Hydrochinon

OH ... OH → O ... O

sehr leicht aus Phenolen gebildet werden, für häufigere Vorkommnisse im Stoffwechsel halten, als es tatsächlich der Fall zu sein scheint. Das gewöhnliche Benzochinon hat erst BEIJERINCK (**4**) als Stoffwechselprodukt des Fadenbacteriums Streptothrix chromogena aufgefunden. Man kann es durch seine kräftig oxydierenden Eigenschaften, die Farbstoffbildung, die schwärzliche Färbung des Gelatinesubstrates mit Eisenchlorid, ferner durch die Chinhydronbildung mit Hydrochinon leicht nachweisen. Es ist eine durch den starken eigentümlichen Geruch und die gelbe Farbe der Krystalle sehr ausgezeichnete Substanz. BEIJERINCK sieht das Pepton im Substrate als die Quelle der Chinonbildung an. Von Interesse ist das Vorkommen von Chinon im Tierreiche, in den Hautdrüsen von Julus terrestris (**5**).

Der in schönen goldgelben Krystallen aus der Wurzel von Perezia-Arten erhältliche Stoff, früher Pipitzahoinsäure genannt, ist nach ANSCHÜTZ (**6**) ein Chinon und wurde deshalb in Perezon umgetauft. (MYLIUS) (**7**). Neuere Untersuchungen von REMFRY (**8**) haben die frühere Formel des Perezons $C_{15}H_{20}O_3$, die von SANDERS (**9**) bestritten worden war, wieder bestätigt. Beim Erhitzen wandelt sich Perezon in das isomere Phenol Pipitzol um.

Von sonstigen Chinonen werden angegeben das Rhinacanthin von LIBORIUS (**10**) $(C_{14}H_{18}O_4)$ x aus der Wurzel von Rhinacanthus communis; das Tectochinon, ein Chinon $C_{18}H_{16}O_2$ aus dem Teakholze, welches von

---

1) L. MARCHLEWSKI, Journ. prakt. Chem., *60*, 84 (1899). — **2**) CARRUTH, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 647 (1918). — **3**) E. LÉGER, Compt. rend., *147*, 806; Bull. Soc. Chim. (4), *24*, 1163 (1908). — **4**) BEIJERINCK, Zentr. Bakt. (II), (1900), p. 2. Oxydation: ELLER u. KOCH, Ber. chem. Ges., *53*, 1469 (1920). — **5**) BÉHAL u. PHISALIX, Compt. rend., *131*, 1004 (1900). — **6**) ANSCHÜTZ, Ber. chem. Ges., *18*, 709 (1885). — **7**) MYLIUS, Ebenda, p. 480 u. 936 (1885). DUYK, Chem. Zentr. (1900), I, 60. — **8**) F. G. P. REMFRY, Journ. chem. Soc., *103*, 1076 (1913). — **9**) J. MC CONNELL SANDERS, Proc. Chem. Soc., *22*, 134 (1906). — **10**) P. LIBORIUS, Naturf. Ges. Dorpat (1880).

der Verbenacee Tectona grandis stammt (1). Nach ROSOLL (2) soll der gelbe Farbstoff der Blüten von Helichrysum-Arten, das Helichrysin, gleichfalls chinonartigen Charakter haben.

§ 4.

Phenolalkohole, Phenolaldehyde und Phenolketone.

Während von den nicht hydroxylierten aromatischen Alkoholen und Aldehyden keine einzige Substanz omnicellulären Vorkommens bekannt ist, selbst in wasserlöslicher Glucosidform nicht, sondern diese Stoffe sämtlich in Sekretbehältern zur Produktion kommen, finden wir unter den Phenolalkoholen und deren Oxydationsprodukten einige ubiquitär verbreitete Vertreter; sie kommen meist als Glucoside an d-Glucose gebunden vor.

Eine allgemeine Reaktion für aromatische Aldehyde ist nach R. DE FAZI (3) eine rotviolette Färbung mit Acenaphthen und etwas konz. Schwefelsäure. Fast immer geht der roten Färbung eine intensive Grünfärbung voraus. Die Reaktion wird am besten in Chloroformlösung ausgeführt, und ist sehr empfindlich. Die gewöhnlichen aliphatischen Aldehyde geben diese Reaktion nicht, wohl aber Aldosen und Furfurol liefernde Kohlenhydrate.

Das Salicin, ein für die meisten Salix- und Populus-Arten charakteristisches Glucosid, kommt in der Rinde in größter Menge vor, fehlt aber den anderen Organen der Salicaceen gleichfalls nicht. In Salix wurde es 1830 durch LEROUX (4) entdeckt. Nach WICKES (5) unbestätigten Angaben soll sich Salicin außerdem in Blütenknospen von Spiraea-Arten und in Crepis foetida finden. Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$ liefert bei der Hydrolyse Traubenzucker und o-Oxybenzylalkohol, Saligenin oder Salicylalkohol, wie PIRIA (6) fand:

CH_2OH — [Benzolring] — OH

Bei eingreifender Behandlung mit HCl entsteht bei der Spaltung ein harziges Kondensationsprodukt, das Saliretin $C_{14}H_{14}O_3$, nach der Gleichung $2C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_{14}O_3$. Salicin liefert eine braune, Saligenin eine blaue Eisenreaktion. Mit H_2SO_4 gibt Salicin eine rote Farbenreaktion, und bei Wasserzusatz einen roten Niederschlag. Diese Probe läßt sich beim Aufsuchen von Salicin in den Geweben verwenden (7). Die Konstitution des Salicins wurde von IRVINE (8) näher studiert. Es hat einen vollkommen den Methylglucosiden entsprechenden Aufbau. Das Salicinerein, $C_{15}H_{20}O_7$, aus Salix cinerea von JACOBY (9) zuerst dar-

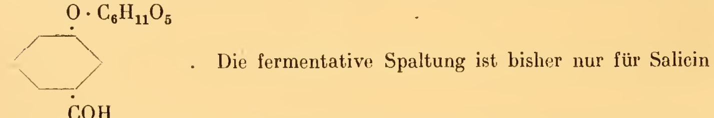
1) R. ROMANIS, Journ. Chem. Soc. (1887), I, p. 868; Chem. News, *58*, 290; Chem. Zentr. (1889), I, 71. — 2) A. ROSOLL, Monatsh. Chem., *6*, 94 (1884). — 3) R. DE FAZI, Gazz. chim. ital., *46*, 1, 334 (1916). — 4) LEROUX, Ann. Chim. et Phys. (2), *43*, 440 (1830). PELOUZE u. GAY LUSSAC, Ebenda, *44*, 220. PESCHIER, Ebenda, 418. BECK, Amer. Journ. Pharm. (1891), p. 581. In Populus: BRIDEL, Journ. Pharm. et Chim. (7), *19*, 429; *20*, 14 (1919). — 5) WICKE, zit. in HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, *1*, 476. — 6) R. PIRIA, Ann. Chim. et Phys. (2), *69*, 281 (1838); (3), *14*, 257 (1845); Lieb. Ann., *56*, 35 (1845); *81*, 245 (1852); Compt. rend., *20*, 1631 (1845). GERHARDT, Ann. Chim. et Phys. (3), *7*, 215 (1843). A. VOSWINKEL, Ber. pharm. Ges., *10*, 31 (1900). — 7) BABIKOFF, Just (1874), II, 825. DOTT, Ebenda (1886), I, 199. — 8) J. C. IRVINE u. R. E. ROSE, Proc. Chem. Soc., *22*, 113 (1906); Journ. Chem. Soc., *89*, 814 (1906). — Löslichkeit von Salicin: D. B. DOTT, Pharm. Journ., 26. Jan. 1907. Destillation unter vermind. Druck: PICTET, Helv. Chim. Act., *2*, 698 (1920). — 9) F. JACOBY, Dissert. Dorpat (1890).

gestellt, kommt in dieser Weidenart neben Salicin vor. Seine Spaltungsprodukte sind nicht näher bekannt. Salix acutifolia soll ein weiteres Glucosid enthalten.

Populin, das in vielen Pappel-Arten, aber auch in Salix purpurea beobachtete, oft mit Salicin zusammen vorkommende Glucosid $C_{20}H_{22}O_8$, ist 1831 durch BRACONNOT (1) entdeckt worden. Es ist Benzoylsalicin; denn bei der Hydrolyse entstehen d-Glucose, Salicylalkohol und Benzoesäure. Kochen mit Baryt oder Kalkmilch spaltet Populin in Benzoesäure und Salicin. Dementsprechend ist die Konstitution in folgender Weise anzunehmen:

Populin $C_6H_4(O \cdot C_6H_{11}O_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot OC \cdot C_6H_5$; Salicin $C_6H_4(O \cdot C_6H_{11}O_5) \cdot CH_2OH$

Durch vorsichtige Oxydation von Salicin mit Salpetersäure erhält man das Glucosid des Salicylaldehydes, das Helicin $C_{13}H_{16}O_7$, welches als natürliches Vorkommnis in Salicaceen möglicherweise noch zu erwarten wäre. BEIJERINCK (2) hat angegeben, daß das Spiraein aus Spiraea-Arten ein Salicylaldehyd-Glucosid ist. Ein isomeres Glucosid findet sich nach JOWETT und POTTER (3) in der Rinde der amerikanischen Salix discolor Mühlenb. zu 1%, das Salinigrin, welches bei der Hydrolyse m-Oxybenzaldehyd und d-Glucose liefert. Seine Konstitution ist mithin



. Die fermentative Spaltung ist bisher nur für Salicin und Populin erforscht. Beide Glucoside werden durch Mandelemulsin gespalten (PIRIA), ebenso durch Hefeenzym. In Salix und Populus ist aber, wie aus den Mitteilungen von SIGMUND und BOLIN (4) hervorgeht, ein von der Amygdalinase verschiedenes Ferment zugegen, welches Salicin hydrolysiert. Für dasselbe ist die Benennung Salicase eingeführt worden. Nach BOLIN ist Salicase auch von der in Salixblättern gleichfalls gefundenen β-Glucosidase verschieden. Die enzymatische Salicinspaltung verläuft praktisch vollständig (5). Wenn man nach HUDSON und PAINE durch Alkalizusatz die Mutarotation des abgespaltenen Zuckers ausschaltet, so kann der Reaktionsverlauf als unimolekularer bestimmt werden (6). In alkoholischem Medium wird die Reaktion erst bei 95% Alkoholgehalt völlig aufgehoben (7). Das Optimum der Wasserstoffionenkonzentration liegt ganz in der Nähe des Neutralpunktes (8). Das Temperaturoptimum erwies sich COMPTON (9) innerhalb weiter Grenzen unabhängig von Substratkonzentration und Enzymkonzentration. Bei Versuchen mittels Emulsin Salicyl-

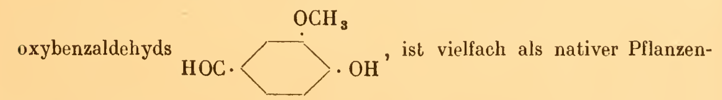
1) H. BRACONNOT, Ann. Chim. et Phys. (2), *44*, 296 (1830). Konstitution: PIRIA, Ebenda (3), *34*, 278 (1852); Lieb. Ann., *96*, 375 (1855). — 2) BEIJERINCK, Zentr. Bakt. (II), *5*, 425 (1899). Über Helicin: A. REES, Dissert. Berlin; Chem. Zentr. (1886), p. 723. — 3) JOWETT u. POTTER, Proc. Chem. Soc., *16*, 89 (1900); Chem. Zentr. (1902), II, 803. — 4) W. SIGMUND, Sitz.ber. Wien. Ak., *117*, I, 1213 (1908). J. BOLIN, Ztsch. physiol. Chem., *87*, 182 (1913). — 5) G. BERTRAND u. A. COMPTON, Compt. rend., *154*, 1646 (1912). — 6) C. S. HUDSON u. H. S. PAINE, Journ. Amer. Chem. Soc., *31*, 1242 (1909). — 7) E. BOURQUELOT u. M. BRIDEL, Compt. rend., *154*, 944; Journ. Pharm. et Chim. (7), *5*, 388 (1912). — 8) HUDSON u. PAINE, l. c. G. BERTRAND u. A. COMPTON, Compt. rend., *157*, 797 (1913). — 9) A. COMPTON, Proc. Roy. Soc., B, *87*, 245 (1914).

alkohol und d-Glucose zu verestern, erhielt BOURQUELOT (1) das vom Salicin verschiedene β-Glucosid des Salicylalkohols. THEORIN (2) versuchte an der Hand der mikrochemisch angewendeten Schwefelsäurereaktion die physiologische Bedeutung der Salicaceenglucoside zu erforschen, und kam zur Ansicht, daß diese Substanzen beim Austreiben der Knospen in ansehnlichem Maße verbraucht werden, somit als Reservestoffe zu betrachten sind. WEEVERS (3) nahm diese Untersuchung mit Hilfe besserer Methoden auf analytischem Wege wieder auf, mit dem Ergebnis, daß wirklich der größte Teil des in den Zweigrindenzellen enthaltenen Glucosides beim Austreiben der Knospen verschwindet und verbraucht wird. CIAMICIAN und RAVENNA (4) suchten Maispflanzen Salicin durch Inoculation einzuverleiben, und konnten nach einiger Zeit nur etwa den vierten Teil der angewendeten Menge wiederfinden. Saligenin war in den Versuchen von WEEVERS in den austreibenden Knospen nicht nachzuweisen, wohl aber Brenzcatechin. Vielleicht wird der Salicylalkohol über Salicylsäure und Decarboxylierung derselben in dieses Phenol übergeführt. In den Blättern entsteht tagsüber neues Salicin, welches während der Nacht verschwindet, und zwar wieder durch Spaltungsvorgänge, bei denen Brenzcatechin entsteht. In der Rinde nimmt der Salicingehalt tagsüber ab, und in der Nacht zu. Bezüglich des Populins konnte aber WEEVERS zu analogen Ergebnissen nicht gelangen.

Eine weitere hier zu behandelnde Gruppe ist jene der Vanillinglucoside.

Die Cichorienwurzel enthält nach GRAFE (5) ein Glucosid, dessen Aglucon wahrscheinlich Protocatechualdehyd ist. Dieser Befund steht noch isoliert.

Vanillin selbst, der 3-Methoxyläther des Protocatechu- oder 3, 4-Dioxybenzaldehyds



, ist vielfach als nativer Pflanzenstoff angegeben, doch ist keiner dieser Befunde einwandfrei bewiesen. Für die Vanilla-Arten ist es bekannt, daß die frischen Früchte keinen Vanillingeruch besitzen, sondern denselben erst nach dem Trocknen zeigen, zugleich mit der Ausscheidung krystallinischen Vanillins an der Außenseite. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß Vanillin als solches in der Pflanze nicht präformiert ist. Kälte und Narkotica bewirken nach HECKEL (6) analog wie bei Cumarinpflanzen das Auftreten von Vanillingeruch bei Angrecumblättern und Vanillafrüchten. Läßt dies an Enzymwirkung denken, so stimmen die Erfahrungen von POUGNET (7), wonach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (Quarzlampe) den Riechstoff bei Vanillafrüchten innerhalb weniger Stunden entwickelt, mehr zur Annahme oxydativer Wirkungen, als einer einfachen hydrolytischen Abspaltung. Enzyme werden durch derlei Bestrahlung stark geschädigt. Aber BEHRENS gibt an (8), daß der geruchlose Saft frischer Vanillablätter mit verdünnter Schwefelsäure gekocht,

---

1) E. BOURQUELOT u. H. HÉRISSEY, Compt. rend., *156*, 1790; Journ. Pharm. et Chim. (7), *8*, 49 (1913). — 2) THEORIN, Just (1884), I, 87; (1886), I, 106. Lokalisation ferner: D. BROWNS, Pharm. Journ. (1903), p. 558. — 3) TH. WEEVERS, Jahrb. wiss. Bot., *39*, 229 (1903). W. RUSSELL, Compt. rend., *139*, 1230 (1904). — 4) G. CIAMICIAN u. G. RAVENNA, Mem. Acc. Ist. Bologna, *5* (1907). — 5) V. GRAFE, Biochem. Ztsch., *68*, 1 (1915). — 6) ED. HECKEL, Compt. rend., *151*, 128 (1910). — 7) J. POUGNET, Ebenda, *152*, 1184 (1911). — 8) J. BEHRENS, Tropenpflanzer, *3*, 299 (1899).

deutlichen Vanillegeruch annimmt, und BUSSE (1) konnte dieselbe Erfahrung an den Früchten der Vanilla Pompona machen. Da BUSSE festgestellt hat, daß Emulsineinwirkung auf den Fruchtsaft gleichfalls Vanillingeruch entstehen läßt, so wäre es möglich, daß präformierte Vanillinglucoside tatsächlich vorkommen. DE RAWTON (2) hat Vanillinglucosid für die Früchte und die Wurzel von Avena sativa angegeben. Synthetisch kennt man Vanillinglucosid oder Glucovanillin schon längere Zeit (3). HAARMANN und REIMER haben Glucovanillin aus Coniferin durch vorsichtige Oxydation mittels Chromsäure dargestellt:

$$CH_2OH \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 \xrightarrow{+O_2} COH \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 + CH_3 \cdot CO_2H$$

Glucovanillin wird durch Emulsin gespalten. LECOMTE (4) ist der Anschauung, daß bei der Vanillinbildung nicht nur Hydrolyse unterläuft, sondern daß Vanillinglucosid durch eine Oxydase erst aus Coniferin entsteht. Jedenfalls liegt die Möglichkeit vor, daß Vanillin, welches als Oxydationsprodukt aus vielen 3-methoxylierten und in 3-, 4-Stellung substituierten Benzolderivaten entstehen kann, auch einen solchen Ursprung nehmen könnte. Die Muttersubstanz des Vanillins in den Vanillafrüchten ist übrigens nicht bekannt.

Das auf den Vanillafrüchten ausgeschiedene Vanillin wurde zuerst von BLEY (5) als eigentümliche Substanz erkannt. Vanillin selbst oder Vanillin abspaltende Substanzen sind aber weit verbreitet bei Pflanzen. Fundorte sind die Blüten von Nigritella suaveolens (6), manchmal auch bei Gymnadenia albida (7), die Blüten der Kartoffelpflanze (8), ferner das Wasserextrakt des Samens von Lupinus albus (9), in Spargelsprossen neben Coniferin (10), im rohen Rübenzucker (11), in Dahliaknollen (12), in ruhenden und keimenden Weizenkörnern (13), ferner in den als Maté gebräuchlichen Ilexblättern (14), sodann in verschiedenen Harzen: Asa foetida nach SCHMIDT (15), Siambenzoe nach JANNASCH und RUMP (16), sodann im Kork nach BRÄUTIGAM (17). WIESNER, SINGER und GRAFE (18) haben Vorkommen von Vanillin neben Coniferin in verholzten Zellmembranen behauptet, und die rote Phloroglucinreaktion des Holzes auf Vanillin bezogen. Es

---

1) W. BUSSE, Ztsch. Unters. Nahr. u. Gen.mittel, *3*, 21 (1900); Mitteil. Kaiserl. Ges.amt (1900). — 2) OL. DE RAWTON, Compt. rend., *125*, 797 (1897). — 3) HAARMANN u. REIMER, Chem.-Ztg., *8*, 1233 (1885). Glucovanillinsäure: F. MAUTHNER, Journ. prakt. Chem., *83*, 556 (1911). Im Tierkörper geht Vanillin in die Glucuronverbindung über: Y. KOTAKE, Ztsch. physiol. Chem., *45*, 320 (1905). — 4) H. LECOMTE, Compt. rend., *133*, 745 (1901). SCHIMMEL, Pharm.-Ztg., *47*, Nr. 29 (1902). — 5) BLEY, Brandes Arch. Pharm., *38*, 132 (1831). — 6) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., *27*, 3409 (1894). — 7) LIPPMANN, Ebenda, *45*, 3432 (1912). — 8) LIPPMANN, Ebenda, *52*, 905 (1919). Scorzonera: BÜCHL, Apoth.-Ztg., *35*, 237 (1920). — 9) G. CAMPANI u. GRIMALDI, Chem. Zentr. (1888), I, 377. — 10) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., *18*, 3335 (1885). — 11) SCHEIBLER, Ebenda, *13*, 335 (1880). LIPPMANN, Ebenda, 662. — 12) LIPPMANN, Ebenda, *39*, 4147 (1906). — 13) M. SULLIVAN, Biochem. Bull., *3*, 86 (1913); Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 919 (1914). — 14) J. POLENSKE u. BUSSE, Arbeit. Kaiserl. Ges.amt, *15*, 171 (1898). — 15) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., *224*, 434 (1886). — 16) P. JANNASCH u. CHR. RUMP, Ber. chem. Ges., *11*, 1634 (1878). — 17) W. BRÄUTIGAM, Pharm. Zentr.Halle, *37*, 424 (1896). In Kartoffelschalen: Pharm.-Ztg., *45*, 165 (1900). — 18) WIESNER u. SINGER, Sitz.ber. Ak., *85*, I, Maiheft (1882). V. GRAFE, Ebenda, *113*, I, 267 (1904). F. CZAPEK, Ztsch. physiol. Chem., *27*, 141 (1899). Vanillin in der Sulfitlauge der Cellulosefabrikation: TOLLENS u. J. B. LINDSEY, Lieb. Ann., *257*, 341 (1891).

ist jedoch wahrscheinlich, daß Vanillin nicht im Holze präformiert ist. Hingegen wird es durch eingreifende Zersetzungsvorgänge wirklich aus Holz erhalten, wie GRAFE gezeigt hat. Es wurde Bd. I, p. 690 bereits ausgeführt, daß im Holz aromatische, vielleicht aldehydartige Komplexe zugegen sind, welche dem Coniferylalkohol nahestehen, und 3-Methoxy-4-Oxypropenylderivate sein dürften. Daraus kann ohne weiteres Vanillin hervorgehen. HELL (1) fand Vanillin in vertorften, als Fichtelit bezeichneten Stämmen von Pinus uliginosa. SULLIVAN (2) gibt Vorkommen von Vanillin im Boden an.

Vanillin gibt eine blaue Eisenreaktion, eine hellrote Färbung und Fällung mit Phloroglucin bei Gegenwart starker Säuren (Phloroglucin-Vanillein) (3). Es liefert eine Natriumsulfitverbindung. Letztere benutzten TIEMANN und HAARMANN (4) zur quantitativen Bestimmung des Vanillins. Diese Forscher haben auch zuerst die Konstitution des Vanillins aufgeklärt. MOULIN (5) hat eine Vanillinbestimmungsmethode unter Überführung in Pikrinsäuremethylester mit rauchender HNO_3 angegeben. Über die Auffindung von Vanillin in Harzen sind die Angaben von DIETERICH (6) zu vergleichen. Synthetisch erhält man Vanillin z. B. durch Oxydation von Paranitro-Methoxyzimtsäure-Methylester nach ULRICH (7).

In der Wurzel von Chlorocodon Whitei soll nach GOULDING und PELLY (8) ein Isomeres zum Vanillin $C_7H_5O_2$ vorkommen, dessen Konstanten bestimmt wurden. Es gibt eine rote Eisenreaktion, reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen, schmilzt bei 41—42°. Seine Konstitution ist noch unbekannt. Das von WEGSCHEIDER (9) aus Opiansäure synthetisch erhaltene Isovanillin oder 4-Methoxy-Dioxybenzaldehyd ist zwar die Stammsubstanz einer Reihe von pflanzlichen Stoffwechselprodukten, selbst aber im Pflanzenreiche noch nicht gefunden worden. Piperonal, der Methylenäther des 3-, 4-Dioxybenzaldehyds oder Methylenprotocatechu-aldehyd (HOC·C_6H_3·O—CH_2—O), auch Heliotropin genannt, wird nicht selten als Begleitsubstanz von Vanillin gefunden, möglicher-

1) C. HELL, Ber. chem. Ges., *22*, 498. — 2) M. SULLIVAN, Biochem. Bull., *3*, 86 (1913); Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 919 (1914). — 3) Hierzu F. WENZEL u. L. FINKELSTEIN, Monatsh. Chem., *34*, 1915 (1913). Reaktionen: E. P. HÄUSSLER, Ztsch. analyt. Chem., *53*, 363 (1914). Vanillin, HCl u. Aceton: P. BOHRISCH, Pharm. Zentr.Halle, *48*, 181 (1907). Mit Saccharin und H_2SO_4 gibt Vanillin (auch Phenol) eine Rotfärbung, Cumarin jedoch nicht: J. H. KASTLE, Chem. Zentr. (1906), I, 1575. Vanillin + Formaldehyd HCl: CH. H. LA WALL, Amer. Journ. Pharm., *77*, 392 (1905). Violettfärbung mit Pepsin: HÄUSSLER, Ztsch. analyt. Chem., *54*, 104 (1914). Zusammenstellung der Vanillinreaktionen: Ebenda, *53*, 691 (1914). Kondensation mit aromatischen Aminen: WHEELER, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 1362 (1915). — 4) TIEMANN u. HAARMANN, Ber. chem. Ges., *7*, 608 (1874); *8*, 1175 (1875). — 5) A. MOULIN, Bull. Soc. Chim. (3), *29*, 278 (1903). Vgl. auch J. HANUS, Ztsch. Unters. Nahr. u. Gen.mittel, *10*, 585 (1905). A. L. WINTON u. E. M. BAILEY, Journ. Amer. Chem. Soc., *27*, 719 (1905). Colorimetrische Vanillinbestimmung: FELLENBERG, Mitteil. Lebensm.Unters. u. Hyg., *6*, 254 (1915). ESTES, Journ. Ind. Eng. Chem., *9*, 142 (1917). — 6) K. DIETERICH, Pharm. Zentr.Halle, *37*, 424 (1896). — 7) ULRICH, Ber. chem. Ges., *18*, 2751 (1885). Vanillinsynthesen: A. GUYOT u. A. GRY, Compt. rend., *149*, 928; Bull. Soc. Chim. (4), *7*, 902 (1910). Methoden der Synthese aromatischer Aldehyde: L. GATTERMANN, Lieb. Ann., *347*, 347 (1906). — Vanillin aus Eugenol und Guajacol: BOEHRINGER, Chem.-Ztg., *39*, 31 (1915). Homo-Vanillin: HARRIES, Ber. chem. Ges., *48*, 868 (1915). — 8) E. GOULDING u. R. G. PELLY, Proc. Chem. Soc., *24*, 62; Chem.-Ztg., *32*, 429 (1908). — 9) WEGSCHEIDER, Sitz.ber. Wien. Ak., *86*, II, 956 (1882). Ortho-Vanillin: F. A. M. NOELTING, Ann. Chim. et Phys. (8), *19*, 476 (1910).

weise ebenfalls als Glucosid präformiert. Es kommt vor in den Früchten von Vanilla pompona („Vanillon"), in manchen Formen von Van. planifolia [auf Tahiti (1)], in den Blüten von Nigritella suaveolens (2), dürfte wohl auch in den Blüten von Heliotropium peruvianum vorliegen. Piperonal entsteht u. a. als Oxydationsprodukt der Piperinsäure.

Coniferin, ein Glucosid, aus dem, wie erwähnt, durch Oxydation leicht Vanillinglucosid erhalten wird, schließt sich an die besprochenen Substanzen am besten an, ebenso das Syringin. Es ist nicht ausgeschlossen, daß Coniferin auch im Stoffwechsel die Muttersubstanz von Vanillin werden kann. Vielleicht gilt dasselbe auch vom Hadromal, das mit Coniferin in physiologischem Zusammenhang zu stehen scheint. Coniferin, ein im Cambialsafte aller Coniferen reichlich vorkommendes Glucosid, im Safte der Lärche 1861 durch TH. HARTIG (3) entdeckt („Laricin"), von KUBEL (4) in weiterer Verbreitung nachgewiesen und „Coniferin" benannt, dürfte in jedem jugendlichen Holze vorkommen, wenn ich auch die Meinung von MOLISCH (5), welcher die Thymol-HCl-Reaktion aller verholzten Membranen als Coniferinreaktion ansah, nicht zu teilen vermag. Die bei Holz eintretende schön blaue Reaktion mit Thymol-HCl, welche MOLISCH zuerst angegeben hat, gibt nämlich reines Coniferin nach meinen Beobachtungen nicht. Im älteren Holze dürfte das Coniferin vollständig in Hadromal übergeführt sein. LIPPMANN (6) wies Coniferin im verholzten Gewebe der Zuckerrübe, im Spargel und in der Wurzel von Scorzonera hispanica nach. Die Konstitution des Coniferins als d-Glucosid des Coniferylalkohols haben TIEMANN und HAARMANN (7) aufgeklärt. Die Spaltungsgleichung von Coniferin ist: $C_{16}H_{22}O_8 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{10}H_{12}O_3$. Coniferylalkohol ist der 3-Methoxy-4-oxy-Zimtalkohol:

CH : CH · CH_2OH (Benzolring) · OCH_3 · OH

. Emulsin aus Mandeln vermag Coniferin zu spalten. Doch bleibt zu untersuchen, ob nicht im Cambialsafte coniferinhaltiger Holzgewächse ein besonderes auf Coniferin wirksames Enzym oder eine Oxydase, welche Coniferylalkohol verändert, vorkommt. Coniferin gibt keine Eisenreaktion. Coniferylalkohol liefert bei Oxydation mit Chromsäuremischung Vanillin, bei Reduktion mit Natriumamalgam ergibt er Eugenol oder Allyl-3-Methoxylbrenzcatechin (Allyl-Guajacol): CH_2:CH · CH_2—(Benzolring)· OH, · OCH_3.

Syringin oder Lilacin, Ligustrin [1841, BERNAYS (8)], wurde außer dem von POWER (9) erwähnten Vorkommen bei Robinia Pseudacacia haupt-

1) Vgl. TIEMANN u. HAARMANN, Ber. chem. Ges., *9*, 1287 (1876). BUSSE, Arbeit. Kaiserl. Ges.amt, *15* (1898). SCHMIDT, Ztsch. f. Naturwiss., *55*, 117 (1882). — 2) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., *27*, 3409 (1894). — 3) TH. HARTIG, Jahrb. f. Förster, *1*, 263 (1861). — 4) KUBEL, Journ. prakt. Chem., *97*, 243 (1866). — 5) H. MOLISCH, Ber. bot. Ges., *4*, 301 (1886). — 6) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., *16*, 44 (1883); *18*, 3335 (1885). — 7) TIEMANN u. HAARMANN, Ber. chem. Ges., *7*, 608 (1874); *8*, 1127 (1875); *9*, 410 (1876); *11*, 667 (1878). — 8) F. BERNAYS, Buchners Repert., *34*, 348 (1841); Lieb. Ann., *40*, 319 (1841). MEILLET, Journ. prakt. Chem., *26*, 316 (1842). — 9) FR. B. POWER, Pharm. Journ. (1901), p. 275.

sächlich bei Oleaceen konstatiert. Am meisten enthalten Syringa und Ligustrum, kleinere Mengen fand RUSSELL (1) bei Fraxinus und Olea, mehr bei Forsythia und Phillyrea. Von Caprifoliaceen soll Lonicera nach RUSSELL gleichfalls Syringin führen. Nach SCHELL (2) ist es vorwiegend im Rindenparenchym der Syringazweige lokalisiert, während VINTILESCO (3) am meisten Glucosid in den Blättern fand. Wie KROMAYER (4) erkannte, liefert Syringin bei der Hydrolyse d-Glucose und Syringenin nach der Gleichung: $C_{17}H_{24}O_9 + H_2O = C_{11}H_{14}O_4 + C_6H_{12}O_6$. KÖRNER (5) führte 1888 für das Syringenin den Nachweis, daß es sich um einen Methoxy-Coniferylalkohol

$CH:CH \cdot CH_2OH$

handelt von der Form $H_3CO \cdot$ [Benzolring] $\cdot OCH_3$. Syringin ist mithin:

OH

$CH:CH \cdot CH_2OH$

$H_3CO \cdot$ [Benzolring] $\cdot OCH_3$. Bei der Oxydation gibt Syringin Syringa-

$O \cdot C_6H_{11}O_5$

$COOH$

säureglucosid, aus dem durch Hydrolyse die Syringasäure $H_3CO \cdot$ [Benzolring] $\cdot OCH_3$

OH

oder Methoxylvanillinsäure erhalten wird. Glucosyringasäure ist synthetisch dargestellt, ebenso Syringaaldehyd (6). Vielleicht ist in der Robiniarinde Glucosyringasäure präformiert, da hieraus POWER Syringasäure erhalten konnte. Syringasäure steht in Beziehung zur Sinapinsäure. Die von POWER (7) in Weizenkeimlingen nachgewiesene Sinapinsäure oder 4-Oxy-(3, 5-)dimethoxyzimtsäure dürfte darin nach diesem Forscher als Sinapin präformiert sein. Syringin gibt wie Coniferin mit Mineralsäuren eine dunkelblaue Farbenreaktion. Hinsichtlich Bestimmungsmethoden ist auf die Arbeiten von VINTILESCO hinzuweisen. Dieser Forscher neigt sich zur Ansicht, daß das Glucosid im Stoffwechsel ausgenutzt wird. Sodann wäre eine Gruppe von Phenolketonen zu besprechen.

$CO \cdot CH_3$

Ortho-oxyacetophenon: [Benzolring] $\cdot OH$ entdeckten DUNSTAN und

1) W. RUSSELL, Assoc. Franç. pour l'Av. Sci., 36e sess. (1907), p. 520. — 2) J. SCHELL, Just (1873), p. 596. — 3) J. VINTILESCO, Journ. Pharm. et Chim. (6), *24*, 145 (1906); Ebenda. p. 529; Arch. Pharm., *245*, 180 (1907). — 4) KROMAYER, Ebenda, *105*, 9 (1872). — 5) W. KÖRNER, Ber. chem. Ges., *22*, 106 (1888); Chem. Zentr. (1888), II, 1098. Syringin u. Syringasäuren: BOGERT u. PLAUT, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 2723 (1915). — 6) F. MAUTHNER, Journ. prakt. Chem., *82*, 271 (1910); Lieb. Ann., *395*, 273 (1913). — 7) FR. B. POWER u. A. H. SALWAY, Pharm. Journ. (4), *37*, 117 (1913).

Henry (1) im Holze der Rubiacee Chione glabra DC neben etwas Methyläther dieser Substanz.

Das Apocynin aus der Wurzel von Apocynum cannabinum ist nach Finnemore (2) identisch mit Acetovanillon:

OH
· OCH_3
$CO \cdot CH_3$

$C_9H_{10}O_3$.

Seine Synthese ist von Benzoylvanillin aus mit Methylmagnesiumjodid möglich. Es bildet farblose Krystalle von F 115⁰ und blauer Eisenreaktion.

Das Paeonol, aus der Wurzel von Paeonia Moutan, eine mit Wasserdampf flüchtige Substanz, ist nach Will (3) Resacetophenon-Methyläther oder 2-, 4-Dioxyacetophenon:

$CO \cdot CH_3$
· OH
OCH_3

. Nach Nagai (4) gibt es keine Bisulfitverbindung. Péron (5) fand es in der Paeoniawurzel als Glucosid präformiert; durch Emulsin oder Invertin wird es nicht gespalten, so daß ein besonderes Enzym anzunehmen ist.

Das Iridin aus dem Rhizom von Iris florentina, ist nach G. de Laire und Tiemann (6) das Glucosid eines aromatischen Diketons: Irigenin $C_{18}H_{16}O_8$. Die Spaltungsgleichung ist: $C_{24}H_{26}O_{13} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{18}H_{16}O_8$. Irigenin spaltet sich, mit KOH behandelt, in Ameisensäure, Iridinsäure $C_9H_{11}O_3 \cdot COOH$ und Iretol $C_7H_8O_4$. Iridinsäure liefert beim Erhitzen unter CO_2-Abgabe das Phenol Iridol; sie enthält 1(OH) und 2(OCH_3)-Gruppen. Methyliridol gibt, mit $KMnO_4$ oxydiert, Trimethylgallussäure. Konstitution und Beziehungen dieser Stoffe sind im folgenden ausgedrückt:

$CH_2 \cdot COOH$ / $H_3CO \cdot$ / $\cdot OH$ / OCH_3 — Iridinsäure → CH_3 / $H_3CO \cdot$ / $\cdot OH$ / OCH_3 — Iridol ; CH_3 / $H_3CO \cdot$ / $\cdot OCH_3$ / OCH_3 — Methyliridol → COOH / $H_3CO \cdot$ / $\cdot OCH_3$ / OCH_3 — Trimethylgallussäure

Iridinsäure — Iridol — Methyliridol — Trimethylgallussäure

1) W. R. Dunstan u. T. A. Henry, Proc. Chem. Soc. (1898/99), p. 220; Journ. Chem. Soc., *75*, 66 (1898). — 2) H. Finnemore, Ebenda, *93*, 1513 u. 1520 (1908). H. Dale u. P. Laidlaw, Biochem. Zentr., *10*, 134 (1910). — 3) W. Will, Ber. chem. Ges., *19*, 1776 (1886). — 4) Nagai, Ebenda, *24*, 2847 (1891). — 5) G. Péron, Journ. Pharm. et Chim. (7), *3*, 238 (1911). — 6) G. de Laire u. Tiemann, Ber. chem. Ges., *26*, 2010 (1893). Trimethylhomogallussäure (Methyliridinsäure): F. Mauthner, Ebenda, *41*, 3662 (1908).

Iretol ist ein methoxyliertes Phloroglucin von der Formel

$$C_6H_2(OCH_3)(OH)_3$$

OCH₃ — OH · ⬡ · OH — OH

Seine Bindung mit Iridinsäure ist diejenige eines α-Diketons, nicht ätherartig, von der Form $H_3CO \cdot C_6H_2(OH)(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H(OH)_2(OCH_3) \cdot OH$. Dem Irigenin wurde daher von DE LAIRE und TIEMANN folgende Konstitution gegeben. $H_3CO \cdot C_6H_2(OCH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H(OH)(OCH_3)(OH) \cdot OH$ *. Bei * hat man sich wahrscheinlich die Anknüpfung des Zuckerrestes im Iridin zu denken. Über die Reaktionen von Iretol vergleiche man auch die Angaben von NICKEL (1).

Man sieht, daß bei diesen Stoffen Beziehungen zu den chalkonartigen Phloroglucinderivaten hervortreten. In dieselbe Gruppe von Pflanzenstoffen gehören, wie CIAMICIAN und SILBER (2) gezeigt haben, auch die Substanzen, welche in den als Cotorinde und Paracotorinde im Handel vorkommenden Lauraceenrinden, nach ELBORNE (3) von Laurus gigantea abstammend, enthalten sind. Beschrieben wurden:

Cotogenin $C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$ F 154°
Protocotoin $C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot OH \cdot CO \cdot C_6H_3(O_2CH_2)$ F 141°
Oxyleucotin $C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(O_2CH_2)$ F 134°.

Ferner Cotoin $C_{12}H_{18}O_6$; Paracotoin $C_{19}H_{12}O_6$ oder $C_6H_3(O_2CH_2) \cdot C_5H_3O$ (4); Leucotin $C_{21}H_{20}O_6$; Hydrocotoin $C_{22}H_{20}O_6$, wahrscheinlich nach CIAMICIAN und SILBER (5) $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$; Cotonetin $C_{20}H_{16}O_5$ (JOBST und HESSE l. c.). Eine bolivianische Sorte echter Cotorinde enthielt nach HESSE (6) kein Cotoin, sondern Benzoësäuremethylester und Cotellin $C_{20}H_{20}O_6$. Dicotoin und Pseudodicotoin von HESSE (7) waren keine einheitlichen Substanzen.

1) E. NICKEL, Chem.-Ztg., *18*, 531; Ber. pharm. Ges., (1894). — 2) G. CIAMICIAN u. SILBER, Ber. chem. Ges., *27*, 1627 (1894); *28*, 1393 (1895). — 3) W. ELBORNE, Pharm. Journ. (1893/94)), p. 168. — 4) J. JOBST, Buchners Repert. Pharm., *25*, 23 (1876); Ber. chem. Ges., *9*, 1633 (1876). JOBST u. HESSE, Ebenda, *10*, 249 (1877); Lieb. Ann., *199*, 17 (1879). Über Cotoin ferner: PERKIN u. H. W. MARTIN, Journ. Chem. Soc., *71*, 1149 (1897). Isocotoin: KARRER, Helv. Chim. Act., *2*, 486 (1919). — 5) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. chem. Ges., *24*, 299 (1891). — 6) O. HESSE, Journ. prakt. Chem., *72*, 243 (1905). — 7) HESSE, Ber. chem. Ges., *27*, 1182 (1894); *28*, 2507; Lieb. Ann., *282*, 191 (1894). CIAMICIAN u. SILBER, Ber. chem. Ges., *28*, 1549 (1895).

Cotoin hat nach POLLAK (1) folgende Konstitution

$H_3CO\cdot$ · OH · OH · CO — Cotoin

$H_3CO\cdot$ · OCH_3 · OCH_3 · CO · O—CH_2—O — Oxyleucotin

C_6H_5 · O · CO — Phenylcumalin

Die beistehende Konstitution von Oxyleucotin folgt aus der Synthese dieses Stoffes aus Piperonylchlorid und Phloroglucintrimethylester (PERKIN) (2). Allgemein gibt die Kuppelung von Säurechloriden und Triphenolestern Stoffe von Cotointypus, die sich gleichfalls an die Chalkone und Flavone anreihen. Phenylcumalin (s. obenstehende Formel) ist nach CIAMICIAN und SILBER (3) in der echten Cotorinde gleichfalls enthalten.

§ 5.

Aromatische Säuren.

Daß Benzoesäure nicht nur im Inhalte von Sekreträumen vorkommt, sondern auch diffus im Gewebe verbreitet, wurde zuerst von O. LOEW (4) behauptet, der auf die Existenz von Benzoesäure in den Früchten von Vaccinium Vitis idaea hinwies. In der Tat ist nach Untersuchungen von MASON, GRIEBEL und NESTLER (5) bei Vaccinium-Arten nicht nur in den Früchten, sondern auch in Stengeln und Blättern freie Benzoesäure vorhanden. Nach NESTLER läßt sich der Nachweis am leichtesten mittels der Sublimationsmethode erbringen. Vacc. Vitis idaea enthält am meisten Benzoesäure; die Früchte liefern 0,011—0,041 % Ausbeute [GRIEBEL]. Während der Reife steigt der Gehalt. GRIEBEL nahm an, daß ein Glucosid der Benzoesäure präformiert ist, für welches er die Bezeichnung Vacciniin vorbehielt. E. FISCHER (6) hat später bestätigt, daß in dem amorphen Präparat von GRIEBEL tatsächlich Monobenzoylglucose vorhanden war. Ferner wurde freie Benzoesäure von LOEW und ASO (7) für die Blätter von Pinguicula angegeben, wo sie als Antisepticum bei der Eiweißverdauung eine Bedeutung haben soll. Benzoesäure ist sodann angegeben für die unterirdischen Knollen von Gloriosa superba (8), sowie für die Blätter von Empetrum nigrum (9). In Blättern und Zweigen der Leguminose Daviesia latifolia findet sich nach POWER und SALWAY (10) Benzoesäure in Form von Dibenzoylglucoxylose $C_{25}H_{28}O_{12}$: eine farblose Substanz, F = 147—148°, sehr bitter schmeckend. Nach TUTIN (11) wird sie von einer isomeren Iso-dibenzoyl-glucoxylose, die weniger löslich ist, begleitet. Im Sonnen-

1) POLLAK, Monatsh. Chem., *22*, 996 (1901). — 2) W. H. PERKIN jun., Proc. Chem. Soc., *22*, 305 (1906). — 3) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. chem. Ges., *27*, 841. LEBEN, Ebenda, *29*, 1673 (1896). Physiologische Wirkung von Cotoin: JODLBAUER u. KURZ, Biochem. Ztsch., *74*, 340 (1916). — 4) O. LOEW, Journ. prakt. Chem., *19*, 309 (1879). — 5) G. F. MASON, Journ. Amer. Chem. Soc., *27*, 613 (1905). C. GRIEBEL, Ztsch. Unters. Nahr. u. Gen.mittel, *19*, 241 (1910). A. NESTLER, Ber. bot. Ges., *27*, 63 (1909). — 6) EM. FISCHER u. NOTH, Ber. chem. Ges., *51*, 321 (1918). — 7) O. LOEW u. K. ASO, Bot. Mag. Tokyo *21*, 107 (1907). — 8) CLEWER, GREEN u. TUTIN, Journ. Chem. Soc., *107*, 835 (1915). — 9) L. VAN ITALLIE, Pharm. Weekbl., *55*, 709 (1918). — 10) FR. B. POWER u. A. H. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *105*, 767 (1914). — 11) FR. TUTIN, Journ. Chem. Soc. Lond., *107*, 7 (1915).

licht geht Benzoesäure nach NEUBERG (1) in Salicylsäure über. Durch Metalle als Katalysatoren, wie Cu, Cd, Ti, ZnO, ist Benzoesäure in Kohlensäure und Benzol spaltbar (2). Hinsichtlich der Trennung von Zimtsäure (3) und sonstiger quantitativer Methoden zur Benzoesäurebestimmung (4) muß auf die analytischchemische Literatur verwiesen werden.

Auf das Vorkommen von Benzoesäuremethylester in manchen Cotorinden wurde schon aufmerksam gemacht (5). Benzaldehyd ist außerhalb der Spaltungsprodukte von Amygdalin und verwandter Nitrilglucoside noch nicht als pflanzliches Produkt beobachtet (6).

Salicylsäure. Kleine Mengen freier Salicylsäure ließen sich im Gewebesaft der verschiedensten Pflanzenarten und Organe feststellen. GRIFFITHS (7) stellte Salicylsäure aus Yuccablättern und aus den Stengeln und Blättern verschiedener Liliaceen dar. Spuren Salicylsäure enthält das Rhizom der Iris versicolor (8). Weitere Befunde lauten für die Euphorbiacee Cluytia similis (9), die Blüten von Trifolium pratense (10), die Blätter von Daviesia latifolia (11), das Rhizom von Cimicifuga racemosa (12). Hingegen wurden das Vorkommen in den Buccoblättern von Barosma-Arten (13), in Gewürznelken, in den Blüten von Spiraea Ulmaria (14) von MANDELIN (15) bezweifelt. MANDELIN fand aber Salicylsäure im Kraute der Spiraea Ulmaria, in der Ipecacuanhawurzel und in Reseda odorata. Neben Magnesiumtartrat gab DRAGGENDORFF (16) freie Salicylsäure im Kraute von Viola tricolor an. Doch scheinen die Samen dieser Pflanze, sowie das Kraut von Viola odorata nach MANDELIN auch eine Substanz zu enthalten, welche erst beim Kochen mit HCl Salicylsäure abspaltet. DESMOULIÈRES (17) wies in verschiedenen Viola-Arten Salicylsäure nach, doch gelang es nicht, deren Muttersubstanz zu fassen. Aus den Früchten der Weichselkirsche gewann GRIMALDI (18) pro Kilogramm 0,1—0,5 mg Salicylsäure, die wahrscheinlich aus glucosidischer Bindung abgespalten war. Der Nachweis von Salicylsäure wurde auch für die Früchte von Rubus idaeus und Vitis Labrusca geführt.

Sehr verbreitet ist der Methylester der Salicylsäure im Pflanzenreiche, aus dem manchmal die freie Salicylsäure abgespalten sein mag. Zuerst wurde durch CAHOURS (19) das ätherische Öl der Gaultheria procumbens als Methylsalicylat erkannt (1843). KÖHLER (20) wies Salicylsäuremethyl-

---

1) C. NEUBERG, Biochem. Ztsch., *27*, 271 (1910). — 2) P. SABATIER u. A. MAILHE, Compt. rend., *159*, 217 (1914). — 3) K. SCHERINGA, Pharm. Weekbl., *44*, 984 (1907). — 4) ED. POLENSKE, Arbeit. Kaiserl. Ges.amt, *38*, 149 (1911). E. REMY, Apoth.-Ztg., *26*, 835 (1911). BAUMANN u. GROSSFELD, Ztsch. Unt. Nahr., *29*, 397 (1915). GROSSFELD, Ebenda, *30*, 271 (1915). — 5) Benzoesäuremethylester: H. D. GIBBS, R. WILLIAMS u. A. S. GALAJIKIAN, Chem. Zentr. (1913), II, 1047. — 6) Bestimmung kleiner Benzaldehydmengen als Phenylhydrazon: H. HÉRISSEY, Soc. Biol., 19. janv. 1906. — 7) GRIFFITHS, Chem. News. *60*, 59 (1889). — 8) F. B. POWER u. SALWAY, Amer. Journ. Pharm., *83*, 1 (1911). — 9) FR. TUTIN u. H. W. CLEWER, Journ. Chem. Soc., *101*, 2221 (1912). — 10) FR. B. POWER u. SALWAY, Ebenda, *97*, 231 (1910). — 11) Dieselben, Ebenda, *106*, 767 (1914). — 12) H. FINNEMORE, Pharm. Journ. (4), *31*, 142 (1910). — 13) WAYNE, Amer. Journ. Pharm. (4), *6*, 18 (1876). — 14) LOEWIG u. WEIDMANN, Journ. prakt. Chem., *29*, 236 (1840). — 15) MANDELIN, Sitz.ber. Dorpater Nat.Ges. (1882), p. 400, 409; Dissert. Dorpat (1881). Vorkommen in den Blüten von Matricaria chamomilla: POWER u. BROWNING jun., Journ. Chem. Soc., *105*, 2280 (1914). Gloriosa superba: CLEWER, GREEN u. TUTIN, l. c. 1915. — 16) DRAGGENDORFF, Dorpater Nat.Ges., *5*, 77 (1880). — 17) A. DESMOULIÈRES, Journ. Pharm. et Chim. (6), *19*, 121 (1904). — 18) S. GRIMALDI, Staz. Sper. Agr. Ital., *38*, 618 (1905). — 19) A. CAHOURS, Compt. rend., *16*, 853; *17*, 1348 (1843); Ann. Chim. et Phys. (3), *10*, 327 (1844). 20) H. KÖHLER, Ber. chem. Ges., *12*, 246 (1879).

ester in einer ganzen Reihe anderer Gaultheria-Arten nach. Ein zweiter altbekannter Fundort das Salicylsäuremethylesters ist Betula lenta. Hier zeigte schon PROCTER (**1**), daß nativ wahrscheinlich ein Glucosid vorliegt, welches in Zucker und „Wintergrünöl" spaltbar ist. Dieses Glucosid stellten später SCHNEEGANS und GEROCK (**2**) rein dar; Betulin oder Gaultherin, $C_{14}H_{18}O_8$, H_2O, ist krystallisierbar. Es wird in der Birkenrinde von einem Enzym: Gaultherase oder Betulase, begleitet, welches das Glucosid in d-Glucose und Salicylsäuremethylester zerlegt. Emulsin ist auf Gaultherin ohne Wirkung. Gaultherin und Gaultherase finden sich ferner im Stengel von Monotropa Hypopitys [BOURQUELOT (**3**)], im Hypocotyl der Faguskeimlinge (**4**); in den Blütenknospen der Spiraea Ulmaria fanden SCHNEEGANS und GEROCK Gaultherin, ebenso BOURQUELOT (**5**), der auch das Enzym daraus gewann. Gaultherase spaltet nach BEIJERINCK (**6**) ferner das Spiraein oder Salicylaldehydglucosid der Spiraeen. Außerdem führen viele Polygala-Arten Gaultherin und dessen Spaltungsprodukte (**7**), sodann Lindera Benzoin (**8**), die Blätter einiger Arten von Erythroxylon nach ROMBURGH. Wie man in neuerer Zeit erfuhr (**9**), enthalten viele Beerenfrüchte, wie Fragaria, Rubus idaeus, ursprünglich die Salicylsäure wahrscheinlich in Form ihres Methylesters.

Salicylsäure ist an ihrer violetten Eisenreaktion leicht zu erkennen, doch verhindert die Gegenwart anderer stärkerer Säuren, wie Citronensäure den Eintritt dieser Reaktion (**10**). Mit $NaNO_2$ und Schwefelsäure erhält man wie bei anderen Monophenolen eine Rotfärbung. Bezüglich anderer Reaktionen sei auf die einschlägige Literatur verwiesen (**11**). Salicylsäure läßt sich unter manchen Bedingungen mit den Wasserdämpfen abdestillieren, aber am besten ist ihre Abtrennung durch Chloroformextraktion zu bewirken. Angaben über Scheidung der Salicylsäure von anderen Pflanzensäuren lieferte SCHMITZ-DUMONT (**12**). Der Methylester der Salicylsäure ist eine schwere, eigentümliche riechende Flüssigkeit.

---

1) W. PROCTER jun., Journ. prakt. Chem., *29*, 467 (1843). PETTIGREW, Pharm. Journ. (3), *14*, 167 (1883). — **2**) SCHNEEGANS u. GEROCK, Arch. Pharm., *232*, 437 (1894); Chem. Zentr. (1897), I, p. 326; (1895), II, 134. Synthese: KARRER, Helv. Chim. Act., *3*, 252 (1920). — **3**) BOURQUELOT, Compt. rend., *122*, 1002 (1896). — **4**) P. TAILLEUR, Ebenda, *132*, 1235 (1901). — **5**) BOURQUELOT, l. c. Ält. Lit.: LOEWIG, Pogg. Ann., *36*, 383 (1835); Ann. Chim. et Phys. (2), *61*, 219 (1836). DUMAS, Ebenda, *69*, 326 (1838). ETTLING, Ebenda (3), *1*, 490 (1841). WICKE, Lieb. Ann., *83*, 175 (1852). — **6**) BEIJERINCK, Zentr. Bakt., II, *5*, 425 (1899). — **7**) LANGBECK, Just (1881), I, 106. BOURQUELOT, Compt. rend., *119*, 802 (1894); Bull. Soc. Bot., *41*, p. XXXVII (1894). L. REUTTER, Arch. Pharm. (3), *27*, 309. KREMERS u. JAMES, Just (1898), II, 31. P. VAN ROMBURGH, Rec. Trav. Chim., *13*, 421 (1894); ebenda p. 425. SCHNEEGANS, Chem. Zentr. (1895), II, 600; (1896), I, 117. — **8**) KREMERS u. JAMES, Pharm. Review, *16*, Nr. 3 (1898); Chem. Zentr. (1898), I, 991. — **9**) TRAPHAGEN u. BURKE, Journ. Amer. Chem. Soc., *25*, 242 (1902). WINDISCH, Ztsch. Unt. Nahr. u. Gen.mittel, *6*, 447 (1903). UTZ, Österr. Chem.-Ztg., *6*, 385 (1903). MASTBAUM, Chem.-Ztg., *27*, 829 (1903). JABLIN-GONNET, Chem. Zentr. (1903), II, 1132. Chemie des Salicylsäuremethylesters: H. D. GIBBS, WILLIAMS u. GALAJIKIAN, Ebenda (1913), II, 1047. — **10**) Hierzu O. LANGKOPF, Pharm. Zentr.Halle, *41*, 335 (1900). J. E. GEROCK, Ebenda, p. 453. L. ROSENTHALER, Arch. Pharm., *242*, 563 (1904). Mechanismus der Eisenreaktion: K. HOPFGARTNER, Monatsh. Chem., *29*, 689 (1908). Ferrisalicylochlorwasserstoffsäure: CLAASZ, Arch. Pharm., *253*, 360 (1915). Nachweis der Salicylsäure in Nahrungsmitteln: F. GORNI, Boll. Chim. Farm., *44*, 409 (1905). — **11**) E. BARRAL, Bull. Soc. Chim. (4), *11*, 417 (1912). C. REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *51*, 743 (1910). Calciumsalicylat: W. OECHSNER DE CONNINCK, Rev. gén. Chim. pure et appl., *17*, 201 (1914). Verhalten gegen Salpetersäure: TORTI, Boll. chim. farm., *53*, 400 (1914). — **12**) W. SCHMITZ-DUMONT, Chem. Zentr. (1903), I, 603. H. PELLET, Beckurts Jahresber. Nahr. u. Gen.mittel, *12*, 84 (1902).

Metaoxybenzoesäure kennt man als pflanzliches Stoffwechselprodukt nicht. Hingegen ist die Catalpasäure aus den unreifen Früchten der Catalpa bignonioides nach PIUTTI und COMMANDUCCI (1) mit p-Oxybenzoesäure identisch. Paraoxybenzoesäure ist von Pilzen viel besser verwertbar als Salicylsäure, und man kann nach BÖESEKEN und WATERMAN (2) kleine Salicylsäuremengen neben p-Oxybenzoesäure durch die Hemmung des Wachstums von Penicillium erkennen. Vielleicht ist auch die Paraoxybenzoesäure bei Catalpa als Glucosid vorgebildet. Die 2-Oxy-6-Methoxybenzoesäure ist für Gloriosa superba angegeben (3). Die Wurzel von Brauneria angustifolia enthält eine Phenolsäure $C_9H_{10}O_5$, wahrscheinlich mit Trioxyphenylpropionsäure identisch (4).

Resorcylcarbonsäure soll nach SAITO (5) durch Aspergillus Oryzae gebildet werden. Wenigstens stimmen die Reaktionen mit jenen der Resorcylcarbonsäure überein. Der Identitätsnachweis ist allerdings noch zu erbringen.

Eine größere Zahl von wichtigen Stoffwechselprodukten der Pflanzen gehört in die Gruppe der Cumarsäure. Die Cumarsäuren sind Oxyderivate der Zimtsäure.

CH:CH·COOH (Benzolring)	CH:CH·COOH (Benzolring) ·OH	CH:CH·COOH (Benzolring) OH	CH:CH·COOH (Benzolring) HO·
Zimtsäure	Orthocumarsäure	Paracumarsäure	Metacumarsäure

Orthooxyzimtsäure ist in zwei stereoisomeren Formen bekannt: Cumarinsäure, zu welcher das Cumarin (Benzolring mit CH : CH und ·O·CO) als Lacton gehört, und Orthocumarsäure.

Freie Cumarinsäure geht sofort in Cumarin über, die Orthocumarsäure hingegen ist beständig. Paracumarsäure ist von Interesse wegen ihrer physiologischen Beziehungen zum Tyrosin; sie wird durch bacterielle Einwirkung auf Tyrosin gebildet. Der Äthylester einer Methoxyparacumarsäure wurde von THRESH (6) im Rhizom von Hedychium spicatum konstatiert. Die Bildung von Paracumarsäure bei der Aufspaltung von Naringin wurde schon erwähnt. Die in Hedychium gefundene Verbindung ist

$$(COO \cdot C_2H_5) \cdot CH : CH—C_6H_4 \cdot OCH_3.$$

Metacumarsäure kennt man nicht als natürlichen Pflanzenstoff.

---

1) PIUTTI u. COMMANDUCCI, Chem. Zentr. (1902), II, p. 50. — 2) J. BÖESEKEN u. H. WATERMAN, Kgl. Akad. Amsterdam, *20*, 548 (1911). — 3) CLEWER, GREEN, TUTIN, Journ. Chem. Soc., *107*, 835 (1915). — 4) HEYL u. HART, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 1769 (1915). — 5) K. SAITO, Bot. Mag. Tokyo, *21*, Nr. 240, Jan. 1907. — 6) J. C. THRESH, Ber. chem. Ges., *17*, Ref. p. 583 (1884).

Paracumarsäure wurde noch in den Blüten von Trifolium pratense (**1**) sowie in den Blättern der Daviesia latifolia beobachtet (**2**).

Durch die Einwirkung von Natriumamalgam auf die Cumarsäuren entstehen unter Wasserstoffanlagerung und Lösung der Doppelbildung, die den Oxybenzoesäuren homologen Hydrocumarsäuren:

ortho: $CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, $\cdot OH$ para: $CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, OH $CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, $\cdot OH$ Metahydrocumarsäure

Parahydrocumarsäure entsteht aus Tyrosin durch Desamidierung bei der Einwirkung von Bacterien:

Tyrosin: $CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$, OH $+ H_2 \rightarrow$ $CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, OH $+ NH_3$

Aber auch Orthohydrocumarsäure ist beobachtet als Cumarinsalz in Melilotus officinalis: Melilotsäure, nach ZWENGER und BODENBENDER (**3**).

Cumarin ist das innere Anhydrid der Cumarinsäure (SCHIFF) (**4**)

$CH:CH \cdot CO$, $\cdot O$

Aus Orthocumarsäure wird es nicht gewonnen, wohl aber aus Acet-Orthocumarsäure. Da man Acetylorthocumarsäure aus Salicylaldehyd durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat herstellen kann, ist Cumarin der vollständigen Synthese zugänglich (TIEMANN und HERZFELD, GNEHM) (**5**). Ein anderer Weg führt nach H. MEYER (**6**) von der Orthochlorzimtsäure, die mit Alkali unter Druck in Melilotsäure übergeht, woraus man Dihydrocumarin und Cumarin darstellen kann. VOGEL (**7**) unterschied bei seiner Untersuchung der Tonkabohnen das Cumarin noch nicht von Benzoesäure; dies geschah durch BOULLAY und BOUTRON-CHARLAND (**8**) und GUIBOURT beschrieb das Cumarin zuerst als besondere Sub-

1) FR. B. POWER u. A. H. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *97*, 231 (1910). — **2**) POWER u. SALWAY, Ebenda, *105*, 767 (1914). — **3**) ZWENGER u. BODENBENDER, Lieb. Ann., *126*, 257. — **4**) SCHIFF, Ber. chem. Ges., *5*, 665 (1872). — **5**) TIEMANN u. HERZFELD, Ebenda, *10*, 283 (1877). R. GNEHM, Ebenda, *14*, 262 (1881). — **6**) H. MEYER, BEER u. LASCH, Monatsh. Chem., *34*, 1665 (1913). Cumarinderivate: A. REYCHLER, Bull., Soc. Chim. Belg., *22*, 177 (1908). K. FRIES, KLOSTERMANN u. FICKEWIRTH, Lieb. Ann., *362*, 1 u. 30 (1908). BARGELLINI, MONTI, Gazz. chim. ital., *45*, I, 90 (1915). JORDAN u. THORPE, Journ. Chem. Soc., *107*, 387 (1915). DOX u. GAESSLER, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 114 (1917). — **7**) A. VOGEL, Gilberts Ann., *64*, 161 (1820); Berzelius' Jahresber., *6*, 250 (1827). — **8**) BOULLAY u. BOUTRON-CHARLAND, Journ. de Pharm. (1825), p. 480. Weitere ältere Literatur: FONTANA, Berzelius' Jahresber., *14*, 311 (1835). GUILLEMETTE, Ebenda, *16*, 227 (1837). DELALANDE, Ann. Chim. et Phys. (3), *6*, 343 (1842); Lieb. Ann., *45*, 332 (1843). KOSMANN, Journ. prakt. Chem., *33*, 55 (1844). BLEIBTREU, Lieb. Ann., *59*, 177 (1846). GOBLEY, Journ. prakt. Chem., *50*, 286 (1850).

stanz. Cumarin ist im Pflanzenreiche außerordentlich verbreitet, wie die vorhandenen Zusammenstellungen, z. B. von LOJANDER (**1**), lehren.

Bei Farnen: verschiedene Adiantum-Arten; Lindsaea cultrata Sw. (**2**).

Monocotyledonen: Phoenix dactylifera; von Gräsern Anthoxanthum, Hierochloa, Milium effusum, Cinna arundinacea; von Orchideen Angrecum fragrans, Nigritella, Orchis militaris (**3**) und Aceras.

Dicotyledonen: Herniaria glabra; die Berberidacee Achlys triphylla DC. (**4**); Ruta graveolens, Prunus Mahaleb: Dipteryx odorata, Melilotus-Arten, Toluifera, die Samen von Myroxylon Pereirae (**5**); Rinde und Harz von Ceratopetalum apetalum (**6**), die Knollen von Vitis sessiliflora Bak. (**7**); die Apocynaceen Gynopogon (Alyxia) stellatus und (in den Blättern von) Macrosiphonia Velamo (St. Hil.) (**8**); die Rinden der Bignoniaceen Tabebuia cassinoides und Stenolobium stans (**9**); die Acanthacee Peristrophe angustifolia Nees (**10**), die Rubiaceen Galium triflorum (**11**) und Asperula odorata; von Compositen Eupatorium triplinerve Vahl (**12**), Ageratum mexicanum (**13**) und Liatris odoratissima (**14**).

Erwähnt sei noch, daß GOSIO (**15**) angab, daß Aspergillus- und Penicillium-Arten auf Kosten von Kohlenhydraten Cumarin-artige Stoffe produzieren, wenigstens nach den Farbenreaktionen zu urteilen.

Nach SENFT (**16**) ist das Cumarin der Tonkabohne im fetten Öl der Keimblattzellen gelöst; es läßt sich durch die Herstellung der Jodverbindung krystallinisch mikrochemisch kenntlich machen. WUITE **17**), der außer der Jodjodkaliummethode auch die von NESTLER (**18**) zuerst angewendete Sublimationsmethode zum Cumarinnachweise benutzte, fand gleichfalls keine Lokalisation des Cumarins in besonderen Geweben. Dieser Autor hält dafür, daß überall Cumarin in einer durch Emulsin spaltbaren Verbindung zugegen sei, und für eine Reihe von Objekten sei das Vorhandensein freien Cumarins neben dieser Verbindung überhaupt fraglich.

Allgemein läßt sich beobachten, daß der Cumaringeruch erst beim Welken der Pflanzen hervortritt. Ebenso wirkt nach HECKEL (**19**) Kälte und Narkose. Ultraviolette Bestrahlung hat denselben Effekt (**20**). Man hat deshalb oft daran gedacht, daß das Cumarin auf irgendeine Weise erst beim Tode der Pflanze frei wird. Die Vermutung, daß Umlagerung der Orthocumarsäure in Cumarinsäure bei der Bildung des Cumarins eine Rolle spielt, ist naheliegend, und wird sowohl durch die Überführbarkeit des Cumarins in Orthocumarsäure mittels Kalibehandlung (E. FISCHER) (**21**), als durch den Nachweis des Vorkommens von Orthocumarsäure in Melilotus, Angrecum und Ageratum gestützt. Doch haben kritische Untersuchungen von

---

1) LOJANDER, Just (1887), I, p. 181. — **2**) GRESHOFF, Ber. pharm. Ges., *9*, 214 (1899). — **3**) POULSEN, Bot. Zentr., *15*, 415 (1883). — **4**) C. E. BRADLEY, Journ. Amer. Chem. Soc., *29*, 606 (1907). — **5**) H. GERMAN, Amer. Journ. Pharm., *68*, 234 (1896). — **6**) SCHIMMEL u. Co., Bericht 1890. — **7**) PECKOLT, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver. (1893), p. 829. — **8**) W. G. BOORSMA, Bull. Buitenzorg, Nr. 21, p. 1 (1904). TH. PECKOLT, Ber. pharm. Ges. (1909), p. 529; (1910), p. 37. — **9**) TH. PECKOLT, Ebenda, *22*, 24 u. 388 (1912). — **10**) MOLISCH. Ber. bot. Ges., *19*, 530 (1901). — **11**) S. v. COTZHAUSEN, Amer. Journ. Pharm. (4), *6*, 405 (1876). — **12**) E. HECKEL, Compt. rend., *152*, 1825 (1911). — **13**) MOLISCH u. ZEISEL, Ber. bot. Ges., *6*, 353 (1888). — **14**) Just (1874), II, 947. — **15**) B. GOSIO, Atti Acc. Linc. (5), *15*, II, 59 (1906). — **16**) E. SENFT, Pharm. Praxis (1904), *3*, H. 3. Vgl. ferner: O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie. Berlin 1913, p. 213. — **17**) H. WUITE, Dissert. Amsterdam (1913). — **18**) NESTLER, Ber. bot. Ges., *19*, 350 (1901). — **19**) ED. HECKEL, Compt. rend., *149*, 829 (1909). — **20**) POUGNET, Ebenda, *151*, 566 (1910). — **21**) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., *14*, 479. Cumarinnachweis: GERET, Mitteil. Lebensmitt.Unt., *11*, 69. Cumaringlucosid in Melilotus u. Asperula: BOURQUELOT, Compt. rend., *170*, 1545 (1920); in Melittis: GUÉRIN u. GORIS, Ebenda' p. 1067.

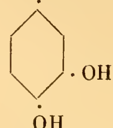
ZEISEL (1) nicht die unbedingte Sicherheit dieser Annahme erweisen können. Noch mehr ist die Abspaltung von Cumarin aus glucosidischer Bindung fraglich.

In Melilotus hat OBERMAYER (2) das Cumarin quantitativ bestimmt.

Die von HECKEL, SCHLAGDENHAUFFEN und REEB (3) als „Pseudocumarin" beschriebenen cumarinartig riechenden Substanzen aus Coronilla scorpioides von der Formel $C_7H_4O_2$ und aus der Wurzel der Dorstenia Klaineana, Formel $C_{12}H_5O_3$, bedürfen noch weiterer Aufklärung.

Eine weitere physiologisch wichtige Gruppe von Phenolsäuren gliedert sich an die Dioxyzimtsäure und deren Derivate an.

Kaffeesäure ist die 3-, 4-Dioxyzimtsäure



Ihr 3-Methoxyderivat ist die aus der Asa foetida zu erhaltende Ferulasäure, der 4-Methoxyläther die schon erwähnte Hesperitinsäure. Kaffeesäure gibt eine dunkelgrüne Eisenreaktion und mit Phloroglucin-HCl eine ganz ähnliche Farbenreaktion wie Hadromal bzw. Holz. Sie wurde 1831 durch PFAFF (4) entdeckt. Kaffeesäure ist wahrscheinlich ein sehr verbreiteter Pflanzenstoff. Freie Kaffeesäure fand KÖRNER (5) in China cuprea-Rinde, HOFMANN (6) in Conium maculatum. Sie ist ferner nachgewiesen in Clematis Vitalba (7) und in den Blüten von Anthemis nobilis (8). Weitere Befunde sind zu erwarten, indem ein verbreitetes Didepsid, die Chlorogensäure, in nahen Beziehungen zur Kaffeesäure steht.

Die Natur der Kaffeegerbsäure, die man von vielen Pflanzen kennt, so von Samen, Blüten und Blättern von Coffea arabica (PFAFF), der Wurzel von Chiococca racemosa, den Blättern von Ilex paraguariensis (9), von Scrophularia nodosa (10), den Samen von Strychnos Nux vomica u. a., ist kontrovers. Viele vertraten die von HLASIWETZ herrührende Annahme, daß sie ein Glucosid der Kaffeesäure sei. CAZENEUVE und HADDON (11) haben behauptet, daß Kaffeesäure 2 Äqu. Hexose abspalte. Jedoch hat schon RUNDQVIST (12) die Natur der Kaffeegerbsäure als Kaffeesäureglucosid bezweifelt. Sie sollte die Zusammensetzung $C_{34}H_{32}O_{13}(OH)_6$ haben. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht zwar Kaffeesäure, aber kein Zucker. Wahrscheinlich liegt allen diesen Angaben nach FREUDENBERG (13) Vorkommen von Chlorogensäure, vielleicht auch von anderen Depsiden der Kaffeesäure zugrunde.

---

1) MOLISCH u. ZEISEL, Ber. bot. Ges., *6*, 353 (1888). — 2) E. OBERMAYER, Ztsch. analyt. Chem., *52*, 172 (1913). — 3) F. SCHLAGDENHAUFFEN u. REEB, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., *50*, Nr. 18 (1896). HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., *133*, 940 (1901). — 4) PFAFF, Berzelius' Jahresber., *12*, 208 (1833); Schweigg. Journ., *52*, 324 (1828); *62*, 31 (1831). — 5) G. KÖRNER, Ber. chem. Ges., *15*, Ref. p. 2624 (1882). — 6) A. W. HOFMANN, Ebenda, *16*, 1922 (1883). — 7) TUTIN u. CLEWER, Journ. Chem. Soc., *105*, 1845 (1914). — 8) POWER u. BROWNING jun., Ebenda 1829. — 9) ROCHLEDER u. HLASIWETZ, Lieb. Ann., *66*, 35 (1848); *76*, 339 (1850); *142*, 219. KUNZ-KRAUSE, Arch. Pharm., *231*, 613 (1893). — 10) F. KOCH, Ebenda (1895), p. 48. Verbreitung ferner: GAUCHER, Just (1895), II, 378. H. KUNZ-KRAUSE, Ber. chem. Ges., *30*, 1617 (1897). P. KEEGAN, Chem. News, *104*, 109 (1911); *107*, 181 (1913). — 11) CAZENEUVE u. HADDON, Compt. rend., *124*, 1458 (1897). — 12) C. RUNDQVIST, Pharm. Post, *34*, 425 (1901). L. GRAF, Ztsch. angew. Chem. (1901), p. 1077. W. L. WARNIER, Pharm. Weekbl., *44*, 1307 (1908). A. NESTLER, Beckurts Jahresber. (1903), p. 135. — 13) K. FREUDENBERG, Ber. chem. Ges., *53*, 232 (1920). Die Chemie der natürl. Gerbstoffe. Berlin 1920, p. 76.

KUNZ-KRAUSE (1) fand, daß getrocknete Kaffeesäure im H-Strom auf 200° erhitzt, quantitativ in Vinylbrenzcatechin $C_6H_3 . CH : CH_2 . (OH)_2$ übergeht. Aufzuklären ist auch noch die Natur eines von GORIS (2) in Colasamen entdeckten phenolartigen Stoffes, Colatein, welcher eine rote Reaktion mit Vanillin-HCl liefert, und eine grüne, auf Sodazusatz in Violett umschlagende Eisenreaktion zeigt.

Ferulasäure, welche, wie schon erwähnt, aus Homoeriodictyol durch KOH abgespalten wird, kommt nach PONTI (3) neben Homoeriodictyol in Ajuga Iva vor. Zu ihrem mikrochemischen Nachweise kann nach TUNMANN die Mikrosublimationsmethode verwendet werden (4).

CH : CH · CO

· O —

Umbelliferon, ein 4-Oxycumarin [Strukturformel: Benzolring mit · O — zum Lacton und OH] ist ein häufiges

OH

Produkt der trockenen Destillation von Umbelliferenharzen, jedoch als native Substanz bisher selten angegeben worden. ZWENGER und SOMMER (5) fanden freies Umbelliferon in der Rinde von Daphne Mezereum; nach EIJKMAN (6) ist das Skimmetin, das aromatische Spaltungsprodukt des Glucosides Skimmin $C_{15}H_{16}O_8$ aus Skimmia japonica vielleicht mit Umbelliferon identisch. Auch im Sagapenharz wurde Umbelliferon angegeben (7). Umbelliferon riecht cumarinartig; seine wässerigen Lösungen haben blaue Fluoreszenz und geben mit KOH Gelbfärbung. Das Herniarin aus Herniaria glabra und hirsuta ist nach BARTH und HERZIG (8) derselbe Methyläther des Umbelliferons, welcher schon früher von TIEMANN und REIMER synthetisch dargestellt worden war. Als „Herniarin" wurde aber auch ein ganz anderer glucosidischer Bestandteil der Pflanze bezeichnet, der bei der Hydrolyse in Glucose und Herniariasäure zerfällt (9).

Eine weitere Gruppe verbreiteter Produkte des pflanzlichen Stoffwechsels können als Abkömmlinge von Trioxyzimtsäure angesehen werden.

Zwei isomere Lactone aus dieser Gruppe, welche beide als Glucoside im Organismus präformiert sind, sind das Daphnetin oder 3-, 5-Dioxycumarin und das Äsculetin oder 4-, 5-Dioxycumarin:

Daphnetin: CH : CH · CO; · O —; · OH; OH

Äsculetin: CH : CH · CO; · O —; OH ·; OH

1) H. KUNZ-KRAUSE, Ber. chem. Ges., *30*, 1617 (1897). — 2) A. GORIS, Bull. Sci. Pharm., *18*, 138 (1911). — 3) U. PONTI, Gazz. chim. ital., *39*, II, 349 (1909). — 4) O. TUNMANN, Gehes Bericht 1911, p. 155. Pflanzenmikrochemie (1913), p. 213. — 5) ZWENGER u. SOMMER, Lieb. Ann., *115*, 15. Umbelliferon und dessen Methyläther in den Blüten von Matricaria chamomilla: POWER u. BROWNING jun., Journ. Chem. Soc., *105*, 2280 (1914). [Außerdem hier eine geringe Menge eines Dioxycumarins nicht näher bestimmter Art.] — 6) J. F. EIJKMAN, Ber. chem. Ges., *17*, Ref. p. 440 (1884). Nach MAUTHNER, Journ. prakt. Chem., *91*, 174 (1915) hat das Gluco-meta-oxycumarin größte Ähnlichkeit mit dem natürlichen Skimmin. — 7) TSCHIRCH u. M. HOHENADEL, Arch. Pharm., *233*, 259 (1895). Wurzel von Ferula Sumbul: HEYL u. HART, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 432 (1916), enthält Umbelliferonglucosid. — 8) BARTH u. HERZIG, Monatsh. Chem., *10*, 161 (1889). MERCK, Bericht (1907), p. 133. — 9) GREIN, Pharm.-Ztg., *49*, 257 (1904).

Das Daphnin oder Daphnetinglucosid ist bisher nur von Daphne-Arten bekannt. 1817 wurde es darin durch VAUQUELIN (1) entdeckt, und später durch ZWENGER (2) als Glucosid erkannt. Mikrochemische Angaben über die Verteilung des Daphnins in den verschiedenen Geweben von Daphne Mezereum hat SAUVAN geliefert, für D. Laureola RUSSELL (3). Das Rindenparenchym enthält die größte Menge des Glucosids. Daphnin wird durch Emulsin gespalten und gibt bei der Hydrolyse d-Glucose und Daphnetin nach der Gleichung $C_{15}H_{16}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O_4$. Daphnetin gibt keine fluorescierenden Lösungen; es reduziert $AgNO_3$ und zeigt eine grüne Eisenreaktion. Seine Natur als Dioxycumarin erkannte 1879 STUNKEL (4), und die genaue Kenntnis seiner Konstitution gab die schöne Synthese des Daphnetins aus Pyrogallol und Äpfelsäure durch PECHMANN (5).

Äsculin, das Äsculetinglucosid, durch die schöne blaue Fluorescenz seiner wässerigen Lösungen vom Daphnin leicht zu unterscheiden, kommt über eine Zahl von verschiedenen Pflanzengruppen verbreitet vor. Seinen Namen erhielt es von Aesculus Hippocastanum, in deren Rinde es MINOR 1831 entdeckte (6). Roßkastaniensamen enthält nur sehr wenig Äsculin. SIGMUND (7) zeigte, daß in der Rinde, in der Samenschale, vielleicht auch in den Cotyledonen ein wohl auf Äsculin, jedoch nicht auf Amygdalin wirksames Enzym vorkommt, für welches die Bezeichnung Äsculase vorgeschlagen wurde. Auf die Existenz einer Äsculase deuteten bereits Beobachtungen von WEEVERS hin. Freies Äsculetin dürfte stets in kleiner Menge das Glucosid begleiten. Äsculetin ist ferner im Samen von Euphorbia Lathyris nachgewiesen (8). GORIS (9) verfolgte die Verbreitung des Äsculins in den verschiedenen Teilen der Roßkastanie mit Hilfe der Rotfärbung durch konzentrierte HNO_3. Die Verteilung geht parallel mit jener der Gerbstoffe. Deshalb hält GORIS das Äsculin für keinen Reservestoff. Auch WEEVERS verfolgte das Auftreten des Äsculins bei der Keimung; seine Bildung ist bei den Keimlingen nicht an Lichtzutritt gebunden. Nach TUNMANN (10) kann bei Äsculin Bromessigsäure, Brombromkalium oder die Mikrosublimation zum Nachweise verwendet werden.

Die Glucosidnatur von Äsculin erkannten zuerst ROCHLEDER und SCHWARZ (11). Die Spaltungsgleichung ist: $C_{15}H_{16}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O_4$. Auch die Lösungen von Äsculetin fluorescieren blau; KOH färbt sie gelb. Daß Äsculetin ein Dioxycumarin ist, wurde endgültig durch TIEMANN und WILL (12) bewiesen; seine Abstammung vom Hydrochinon zeigten WILL und ALBRECHT (13). GATTERMANN und KÖBNER (14) bewerkstelligten die Synthese von Äsculetin aus Oxyhydrochinonaldehyd,

1) VAUQUELIN, Ann. de Chim., *84*, 173 (1812). GMELIN u. BAER, Schweigg. Journ., *35*, 1 (1822). — 2) ZWENGER, Lieb. Ann., *115*, 1. — 3) L. SAUVAN, Repert. de Pharm. (1895). W. RUSSELL, Rev. gén. de Bot., *14*, 420 (1902). — 4) C. STÜNKEL, Ber. chem. Ges., *12*, 109 (1879). — 5) H. v. PECHMANN, Ebenda, *17*, 929 (1884). GATTERMANN u. KÖBNER, Ebenda, *32*, 287 (1899). J. W. BRANDEL, Pharm. Review, *25*, 257 (1907). — 6) MINOR, Arch. Pharm., *38*, 130 (1831); Berzelius' Jahresber., *12*, 274 (1833). Über die verschiedenen saponinartigen Glucoside des Aesculus-Samens: MASSON, Bull. Sci. Pharm., *25*, 65 (1918). — 7) W. SIGMUND, Sitz.ber. Wien. Ak., *119*, I, März 1910, p. 275. — 8) Y. TAHARA, Ber. chem. Ges., *23*, 3347 (1890). — 9) A. GORIS, Compt. rend., *136*, 902 (1903); Bot. Zentr., *93*, 261 (1903); Ztsch. wiss. Mikr., *21*, 382 (1904). — 10) O. TUNMANN, Apoth.-Ztg., *26*, 812 (1911); Ebenda, 1916, Nr. 5. — 11) ROCHLEDER u. SCHWARZ, Lieb. Ann., *87*, 186 (1853). ZWENGER, Ebenda, *90*, 63 (1854). — 12) TIEMANN u. WILL, Ber. chem. Ges., *15*, 2072 (1882); *16*, 2106 (1883). — 13) WILL u. ALBRECHT, Ebenda, *17*, 2098 (1884). — 14) GATTERMANN u. KÖBNER, Ebenda, *32*, 287 (1899).

wodurch die Konstitution der Substanz sicher bestimmt wird. Die Reaktion des Äsculetins mit eisenhaltiger Salpetersäure ist nicht spezifisch (**1**); in ammoniakalischer Lösung gibt Äsculetin in Berührung mit Luft ein orceinartiges Derivat, Äscorcein $C_9H_7NO_5$. Nativ soll in der Roßkastanienrinde auch ein Hydrat des Äsculetins, 4 Äqu. Äsculetin und $1H_2O$, vorkommen [ROCHLEDER (**2**)].

Scopolin, aus der Wurzel von Scopolia japonica, ist ein Glucosid eines Methyläsculetins. Scopolin ist nach EIJKMAN (**3**) $C_{24}H_{30}O_{15}$, $2H_2O$; es zeigt in schwefelsaurer Lösung ebenfalls blaue Fluorescenz. Sein Spaltungsprodukt, Scopoletin, erkannte E. SCHMIDT (**4**) als identisch mit Äsculetinmethylester. Auch der fluorescierende Stoff aus Atropa Belladonna, die Chrysatropasäure von KUNZ (**5**), Schillerstoff von FASSBENDER (**6**), stimmt nach PASCHKIS (**7**) ganz mit Scopoletin überein, und ist ebenfalls als Glucosid präformiert. Ferner ist die früher vielfach mit Äsculetin verwechselte Gelseminsäure aus Gelsemium sempervirens mit Scopoletin identisch (**8**). Die Konstitution von Scopoletin ist nach MOORE (**9**) die eines

4-Oxy-5-Methoxycumarins: [Strukturformel: Benzolring mit CH : CH · CO (oben), · O — (rechts, Ringschluss zum CO), H_3CO · (links), OH (unten)]

Als Dimethyl-Oxycumarin ist das Limettin der Citrusfrüchte aufzufassen: E. SCHMIDT, TILDEN und BURROWS (**10**). Es ist ein 4-, 6-Dimethoxycumarin: [Strukturformel: Benzolring mit CH : CH · CO (oben), · O — (rechts, Ringschluss zum CO), H_3CO · (links oben), OCH_3 (unten)]. Endlich ist noch das Glucosid aus Fabiana imbricata Rz. u. Pav. als ein Glucosid eines methoxylierten Oxycumarins aufzufassen. Hier wurde im Holze durch LIMOUSIN, sowie durch NIVIÈRE und LIOTARD (**11**) ein äsculinartig fluorescierender Stoff beobachtet und aus den Blättern durch KUNZ-KRAUSE (**12**) eine glucosidische Gerbsäure, Fabianaglucotannoid, isoliert, aus welcher Methyläsculetin abgespalten wird, welches offenbar mit Scopoletin identisch ist.

---

1) E. CAZZANI, Atti Istit. Bot. Pavia (II), *10*, 4 (1904). — **2**) ROCHLEDER, Sitz.ber. Wien. Ak., *48*, 236. — **3**) EIJKMAN, Ber. chem. Ges., *17*, Ref. p. 442 (1884). — **4**) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., *228*, 435 (1890). SIEBERT, Ebenda, p. 139. — **5**) H. KUNZ, Ebenda (3), *23*, 721 (1885). — **6**) FASSBENDER, Ber. chem. Ges., *9*, 1357 (1876). — **7**) H. PASCHKIS, Arch. Pharm. (3), *23*, 541 (1885); *24*, 155 (1886). TAKAHASHI, Just (1889), I, 45. — **8**) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., *236*, 324 (1898). CH. W. MOORE, Journ. chem. Soc., *97*, 2223 (1910). TUTIN, Pharm. Journ. (4), *34*, 157 (1912). Noch von TUNMANN, Apoth.-Ztg., *26*, 812 (1911) als Aesculin angesehen. — **9**) CH. W. MOORE, Journ. Chem. Soc., *99*, 1043 (1911). — **10**) E. SCHMIDT, Apoth.-Ztg., *16*, 619 (1901); Arch. Pharm., *242*, 288 (1904). TILDEN u. BURROWS, Proc. Chem. Soc., *17*, 216 (1901); Journ. Chem. Soc., *81*, 508 (1901). — **11**) LIMOUSIN, Arch. de Pharm. (1886), p. 193. NIVIÈRE u. LIOTARD, Journ. Pharm. et Chim. (5), *16*, 389 (1887). — **12**) KUNZ-KRAUSE, Arch. Pharm., *237*, 1 (1899).

Von einer Tetraoxyzimtsäure leitet sich das Fraxetin ab, ein Methyldioxycumarin, welches in Glucosidform als Begleitstoff des Äsculins in der Roßkastanienrinde [ROCHLEDERS Paviin (1)], ferner in der Rinde von Fraxinus excelsior [Fraxin von SALM-HORSTMAR, STOKES (2)] gefunden wurde. Auch die Lösungen des Fraxins fluorescieren. Bei der Hydrolyse zerfällt es nach der Gleichung $C_{16}H_{18}O_{10} + H_2O = C_{10}H_8O_5 + C_6H_{12}O_6$ in Fraxetin und d-Glucose. Fraxetin ist nach KÖRNER und BIGINELLI (3) abzuleiten von einem Trioxycumarin der Form

```
                 CH:CH·CO
                 ·        |
          OH · /   \ ·O——
          OH · |    |
               \   /
                 ·
                 OH
```

Die Stellung der Methoxylgruppe ist hier noch fraglich.

Nicht näher erforscht sind zwei weitere fluorescierende Lösungen liefernde Stoffe, das Moradin, aus der Rinde von Pogonopus febrifugus Bth. u. H., aus der Gruppe Rubiaceae-Cinchonoideae, nach ARATA und CANZONERI (4) $C_{21}H_8O_8$ oder $C_{16}H_{14}O_6$ (?), soll ein Oxyhydrochinonderivat sein. Ferner das Spergulin aus der Samenschale von Spergula arvensis nach HARZ (5), angeblich von der Zusammensetzung $C_5H_7O_2$.

Die Zimtsäure, von der sich alle die erwähnten Phenolsäuren ableiten lassen, spielt gegenüber ihrer außerordentlichen Bedeutung als Bestandteil von Sekreten unter den diffus im Gewebe vorkommenden Substanzen eine relativ ganz geringe Rolle. Ester der Zimtsäure finden sich angegeben von den Blättern von Erythroxylon Coca (6), Enkianthus japonicus (7), Thea sinensis (8), Scrophularia nodosa (9), Globularia (10), in Alpinia moluccensis [Zimtsäuremethylester nach TREUB (11)]; es dürften besonders bei tropischen Pflanzen geringe Zimtsäuremengen noch weiter verbreitet sein. Die in den Erythroxylonblättern als Ester von Cocabasen vorkommenden Truxillsäuren (S. 260) sind der Zimtsäure nahestehend und als Polymere derselben aufzufassen. Sie entstehen schon beim Belichten von trockener Zimtsäure [RIJBER, CIAMICIAN und SILBER (12)]), und dürften auch im Pflanzenorganismus leicht aus Zimtsäure hervorgehen können (13).

Von Benzoesäure wird Zimtsäure durch die Fällung mit Calciumchlorid in ammoniakalischer Lösung geschieden (14). Zum mikrochemischen Nachweis eignet sich die Sublimationsmethode (15).

Theoretisch lassen sich von der Zimtsäure oder β-Phenylacrylsäure zwei stereoisomere Formen (Cis-, Trans-) $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{H}>C=C<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{H}$;

1) ROCHLEDER, Pogg. Ann., *107*, 331. — 2) SALM-HORSTMAR, Ebenda, *97*, 637. STOKES, zit. in HUSEMANN-HILGER, p. 1271. A. LINGELSHEIM, Ber. dtsch. bot. Ges., *34*, 665 (1916). — 3) KÖRNER u. BIGINELLI, Ber. chem. Ges., *24*, Ref. p. 955 (1891). BIGINELLI, Chem. Zentr. (1896), I, 444. — 4) ARATA u. CANZONERI, Gazz. chim. ital., *18*, 409. — 5) C. O. HARZ, Bot. Ztg. (1877), p. 489. — 6) H. FRANKFELD, Ber. chem. Ges., *22*, 133 (1889). — 7) Ber. chem. Ges., *20*, Ref. p. 66 (1887). — 8) WEPPEN, Arch. Pharm., *202*, 9 (1874). — 9) F. KOCH, Ebenda (1895), p. 48. — 10) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Ann. Chim. et Phys. (5), *28*, 67 (1883). — 11) TREUB, Verslag Buitenzorg (1897); Batavia 1898. — 12) C. N. RIJBER, Ber. chem. Ges., *35*, 2908 (1902). CIAMICIAN u. SILBER, Ebenda, p. 4128. — 13) Hierzu: H. STOBBE, Ebenda, *52*, 666 (1919). Isolierung: DE JONG, Akad. Amsterdam, *27*, 1424 (1919). STOERMER, Ber. chem. Ges., *53*, 497 (1920). — 14) K. SCHERINGA, Pharm. Weekbl., *44*, 984 (107). Zimtsäurenachweis: SCHENK u. BURMEISTER, Pharm. Ztg., *60*, 213 (1915). — 15) O. TUNMANN, Pharm. Zentr.Halle, *54*, 133 (1913).

$\frac{H}{C_6H_5}>C=C<\frac{COOH}{H}$ voraussehen. Jedoch sind von ihr sicher drei Isomere durch die Auffindung der Allozimtsäure und Isozimtsäure konstatiert worden. Die vierte von ERLENMEYER (1) angegebene Form der Isozimtsäure wird von GOLDSCHMIDT (2) nicht durch Isomerie, sondern durch Spuren fremder Beimengungen erklärt, welche Krystallform und Schmelzpunkt geändert haben.

Protocatechusäure und Derivate. — Die 3-, 4-Dioxybenzoesäure oder Protocatechusäure selbst wurde von EIJKMAN (3) nativ aus den Früchten von Illicium anisatum angegeben, sodann von BOETTINGER (4) für die Blätter von Vitis vinifera, von POWER und TUTIN (5) eine Doppelverbindung von Protocatechusäure und Paraoxybenzoesäure für Grindelia rubusta. Sonst ist Protocatechusäure ein häufiges Produkt der Kalischmelze oder der trockenen Destillation verschiedener aromatischer Pflanzenstoffe. Sie gibt mit verdünnten Lösungen von Eisensalzen auf Sodazusatz eine scharfe Farbenreaktion von rotvioletter Nuance (6). Das Dimethoxylderivat dieser Säure ist die Veratrumsäure; sie liegt in den Samen von Sabadilla officinalis als Alkaloidsalz vor (7). Das Methylenderivat derselben, die Piperonylsäure, soll nach JOBST und HESSE (8) in Cotorinde vorkommen. Von den Homologen der Protocatechusäure ist Homoprotocatechusäure als pflanzliches Stoffwechselprodukt nicht bekannt, wohl aber das nächste Homologe, die Proteasäure $C_9H_{10}O_4$, welche HESSE (9) in Protea mellifera auffand.

$$\underset{\text{Protocatechusäure}}{C_6H_3(COOH)(OH)(OH)} \qquad \underset{\text{Homoprotocatechusäure}}{C_6H_3(CH_2\cdot COOH)(OH)(OH)} \qquad \underset{\text{Proteasäure}}{C_6H_3(CH_2\cdot CH_2\cdot COOH)(OH)(OH)}$$

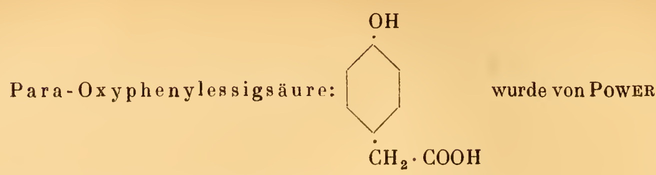
Proteasäure gibt mit Eisenchlorid und etwas Kaliumcarbonat eine blauviolette Färbung.

Das Methysticin aus der Wurzel von Piper methysticum („Kawawurzel") 1844 von MORTON angegeben (10), $C_{15}H_{14}O_5$, hat nach POMERANZ (11) die Struktur eines Säuremethylesters und ist verwandt mit Piperinsäure. Die Konstitution der Substanz ist

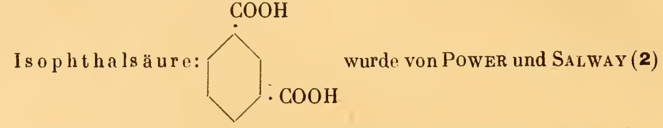
$$COOCH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2 \quad \text{Methysticin}$$

liefert bei Behandlung mit oxydierenden Agentien starken Piperonalgeruch.

1) E. ERLENMEYER jun., Ber. chem. Ges., *38*, 3499, 3891 (1905); *39*, 285, 788, 1570 (1906); *40*, 653 (1907); *42*, 502, 513, 521 (1909); Ebenda, 2649 u. 2655; Biochem. Ztsch., *34*, 306, 355 (1911); *35*, 134 (1911); *64*, 296 (1914); *74*, 340 (1916); *77*, 55 (1916); *103*, 79 (1920). — 2) C. N. RIJBER u. V. M. GOLDSCHMIDT, Ber. chem. Ges., *43*, 453 (1910). Ferner C. LIEBERMANN, Ebenda, *46*, 110 (1913). E. BIILMANN, Ebenda, *42*, 182, 1443 (1909). R. STOERMER u. P. HEYMANN, Ebenda, *45*, 3099 (1912); Verh. Nat. Ges. (1912), II, *1*, 121. — 3) EIJKMAN, Ber. chem. Ges., *18*, Ref. p. 281 (1885). — 4) C. BOETTINGER, Chem.-Ztg., *52*, 6 (1901). — 5) FR. B. POWER u. FR. TUTIN, Chem. Zentr. (1906), II, 1623. — 6) Auch als Eisenreagens zu gebrauchen: O. LUTZ, Chem.-Ztg. (1907), Nr. 45, p. 570. Pyrolytischer Abbau: KUNZ-KRAUSE, Ber. chem. Ges., *53*, 190 (1920). — 7) MERCK, Lieb. Ann., *29*, 188 (1839). — 8) JOBST u. HESSE, Ber. chem. Ges., *11*, 1031 (1878). — 9) O. HESSE, Lieb. Ann., *290*, 317 (1896). — 10) DAWYDOW, Ber. chem. Ges., *21*, Ref. p. 58 (1888). R. GLENK, Chem. Zentr. (1889), I, 387. — 11) C. POMERANZ, Monatsh. Chem., *10*, 783 (1889).



Para-Oxyphenylessigsäure: wurde von Power und Browning (1) in der Wurzel von Taraxacum officinale gefunden. Sie steht offenbar zum Tyrosin in genetischer Beziehung.



Isophthalsäure: wurde von Power und Salway (2) im Wurzelstock von Iris versicolor nebst einer Spur Salicylsäure aufgefunden.

§ 6.

Alicyklische Alkohole und Säuren.

Die gesättigten cyklischen Derivate des Hexamethylens, Hydrobenzol, oder alicyklische Verbindungen, wie dieselben nach Bamberger (3) genannt werden, sind, wie man trotz des noch lückenhaften Materials annehmen darf, nicht nur äußerst verbreitete, ja im Inosit und dessen Derivat, dem Phytin, wahrscheinlich fast in jeder Pflanze vorkommende Stoffe, sondern sie sind voraussichtlich die Träger wichtiger Funktionen, wie bezüglich der Phytinsäure in ihren Beziehungen zum Stoffwechsel der Phosphorsäure mit Grund vermutet werden kann. Chemisch nehmen diese Substanzen eine eigentümliche Mittelstellung zwischen Hexosen und Benzolderivaten ein, welche sich besonders bei den sechsatomigen Alkoholen des Hexahydrobenzols in der leichten Bildung aus Phloroglucin, in dem süßen Geschmack und in der Bildung von Oxydationsprodukten wie Schleimsäure, Trioxyglutarsäure äußert.

Von den alicyclischen Alkoholen sind bisher nur 5- und 6-wertige Alkohole mit Sicherheit als pflanzliche Stoffwechselprodukte bekannt. Der Quercit $C_6H_{12}O_5$, ursprünglich bei seiner Auffindung in Quercussamen von Braconnot (4) als Milchzucker angesehen, ist außer diesem Fundort noch von einigen Pflanzen bekannt. Boehm (5) fand Quercit im Tubocurare des Handels, Pottier (6) in den Samen von Syzygium Jambolana, Müller (7) in den Blättern der Palme Chamaerops humilis, zu 1,35% der lufttrockenen Blätter. Außerdem sei erwähnt, daß Lippmann (8) Quercit auch in Ausscheidungen zwischen Holz und Rinde an Eichen-

---

1) Fr. B. Power u. H. Browning jun., Journ. Chem. Soc., *101*, 2411 (1912). — 2) Fr. B. Power u. A. H. Salway, Amer. Journ. Pharm., *83*, 1 (1911). — 3) Bamberger, Ber. chem. Ges., *22*, 769 (1889). Chemie der alicyklischen Verbindungen von O. Aschan, Braunschweig 1906. Hydrierung von Benzol: F. W. Hinrichsen u. R. Kempf, Ber. chem. Ges., *45*, 2106 (1910). „Cyclosen": V. Grafe, Abderhaldens biochem. Handlexik., *2*, 551 (1911). — 4) Braconnot, Ann. Chim. et Phys. (3), *27*, 392 (1849). — 5) R. Boehm, Abhandl. sächs. Ges. Wiss. (1895). — 6) Pottier, Apoth.-Ztg., *15*, 174 (1900). — 7) H. Müller, Journ. Chem. Soc., *91*, 1766 (1907). — 8) E. O. v. Lippmann, Ber. chem. Ges., *40*, 4936 (1907).

stümpfen beobachtete. Die Menge des vorkommenden Quercits ist nach den vorhandenen Darstellungsverfahren (1) nur gering. HOMANN (2) erkannte, daß Quercit ein fünfwertiger Alkohol ist. KANNONIKOW gab ihm die seither allgemein angenommene cyclische Formel $CH_2 < \begin{matrix} CHOH \cdot CHOH \\ CHOH \cdot CHOH \end{matrix} > CHOH$

Entsprechend dieser Konstitution liefert Quercit bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure und Trioxyglutarsäure, mit $KMnO_4$ Malonsäure, mit MnO_2 und verdünnter Schwefelsäure Chinon und Hydrochinon (3). Die in den genannten Pflanzen vorkommende Form des Quercits ist rechtsdrehend. POWER und TUTIN (4) wiesen hingegen nach, daß die Blätter von Gymnema silvestre Quercit in einer linksdrehenden Modifikation enthalten. Von Pentaoxyhydrobenzolen wären theoretisch acht Isomere möglich.

Hefe vergärt Quercit nicht. Daß aber Quercit von Buttersäuremikroben verarbeitet werden kann, gab schon FITZ (5) an. Nach eigenen Versuchen ist Quercit für Aspergillus niger eine sehr gute Kohlenstoffquelle.

Dem Quercit isomer ist nach CHODAT (6) der aus Polygala amara isolierte Polygalit, über den aber nichts Näheres seither bekannt geworden ist.

Von den 6-wertigen alicyclischen Alkoholen ist weitaus die verbreitetste und wichtigste Form der Inosit, zuerst aus Muskeln dargestellt als „Inosinsäure" von LIEBIG und „Inosit" von SCHERER (7). Später fand VOHL (8) die Identität des aus unreifen Fruchtschalen von Phaseolus dargestellten Phaseomannits mit Inosit. Seither kennt man Inosit sowohl als sehr gewöhnlichen, allerdings nur in geringen Mengen vorkommenden Bestandteil der tierischen Organe, des Harns, als auch als äußerst häufig nachzuweisenden Pflanzenstoff. Junge Tiere enthalten nach STARKENSTEIN (9) reichlicher Inosit als alte; übrigens ist der Inositgehalt tierischer Organe verschiedenen Schwankungen nach der Tierspezies und nach dem Zustand des Organismus ausgesetzt (10), und es kann der Inosit auch vollständig fehlen. Angesichts der Frage, ob der Inosit einen der lange gesuchten Übergänge zwischen Zuckergruppe und aromatischen Körpersubstanzen darstellt, ist es wichtig, daß Inosit nach MAYER (11) nicht zu den Glykogenbildnern gehört; wohl aber kann aus ihm Milchsäure formiert werden (12).

Der „Nucit" aus Nußblättern (TANRET und VILLIERS (13) ist ebenfalls nur Inosit, ebenso nach MAQUENNE (14) die „Dambose" von GIRARD. TANRET (15) hat ferner auf den in Blättern und Früchten von Viscum enthaltenen Inosit aufmerksam gemacht. Sehr zahlreiche Beobachtungen über Inosit betreffen die aus dem hernach zu erwähnenden Phytin abgespaltenen Inosit,

---

1) PRUNIER, Compt. rend., *84*, 184 u. 1318 (1877); *85*, 808; *86*, 338, 1461 (1878); Ann. Chim. et Phys. (3), *15*, 5 (1878). VINCENT u. DELACHANAL, Compt. rend., *104*, 1855 (1887). — 2) HOMANN, Lieb. Ann., *190*, 282 (1877). — 3) KILIANI u. SCHEIBLER, Ber. chem. Ges., *22*, 517 (1889). KILIANI u. SCHÄFER, Ebenda, *29*, 1762 (1896). PRUNIER, l. c. — 4) J. B. POWER u. TUTIN, Proc. Chem. Soc., *20*, 87 (1904); Journ. Chem. Soc., *85*, 624 (1904). — 5) FITZ, Ber. chem. Ges., *11*, 45 (1878). Bei anderen Buttersäuremikroben negative Ergebnisse: Ebenda, *17*, 1188, (1884). — 6) R. CHODAT, Arch. Sci. Phys. et Nat. Genève (1888), p. 590. TEDING VAN BERKHOUT, Thèse Gèneve 1918. — 7) LIEBIG, Ann. Chim. et Phys. (3), *23*, 163 (1848). SCHERER, Lieb. Ann., *73*, 322 (1850). — 8) H. VOHL, Ebenda, *99*, 125 (1856); *101*, 50 (1857); *105*, 330 (1858). — 9) E. STARKENSTEIN, Ztsch. exper. Pathol. u. Ther., *5*, 378 (1908). — 10) J. H. KLEIN, Dissert. Gießen 1909. — 11) P. MAYER, Biochem. Ztsch., *2*, 393 (1907). — 12) P. MAYER, Ebenda, *9*, 533 (1908). Inosit aus Menschengehirn ist vollkommen identisch mit dem i-Inosit der Pflanzen: MOMOSE, Biochem. Journ., *10*, 120 (1916). — 13) TANRET u. VILLIERS, Compt. rend., *84*, 393 (1877); *86*, 486 (1878). — 14) MAQUENNE, Ebenda, *104*, 1853 (1887). — 15) G. TANRET, Ebenda, *145*, 1196 (1907).

so offenbar die Angabe für Gerstenspelzen von GEYS (**1**), viele bei MEILLÈRE mitgeteilte Vorkommnisse (**2**), ebenso Angaben der älteren Literatur (**3**). Mit Bindung und Abspaltung des Inosits hängt es mindestens teilweise zusammen, daß MAQUENNE fand, daß der Inosit mit zunehmender Reife in den Bohnenhülsen verschwindet, und bei der Keimung inositfreier Samen neugebildet wird. Auch SOAVE (**4**) zeigte, daß in Helianthus-Samen präformierter freier Inosit nicht vorhanden ist, wohl aber in den Keimlingen nachzuweisen ist, in denen er unabhängig von Licht und Dunkel auftritt. Nach MEILLÈRE würde das Inositmaximum vor die Fruchtreife fallen; beim Trocknen soll nach diesem Autor der Inosit leicht verschwinden. Eine Darstellungsmethode für Inosit aus Pflanzenmaterial arbeiteten MARMÉ (**5**) und FICK aus (**6**). Das Material wird mit heißem 60—70%igem Alkohol übergossen, nach einigen Tagen coliert, der Rückstand des Alkoholextraktes zur Gewinnung des Inosits mit basischem Bleiacetat behandelt. Nach MEILLÈRE und FLEURY (**7**) wird jedoch die Ausfällung durch die Gegenwart größerer Zuckermengen stark gehindert, so daß vorher der Zucker durch Hefegärung zu entfernen ist.

Inositreaktionen: Die Probe von SCHERER: Die Substanz wird auf dem Platinblech mit HNO_3 fast bis zur Trockene eingedampft, sodann NH_3 und $CaCl_2$ zugefügt, und damit gänzlich eingedunstet. Bei Gegenwart von Inosit erscheint eine rosenrote Färbung. Nach SALKOWSKI (**8**) kann man den Ammoniakzusatz weglassen, und setzt vor dem Eindampfen vorteilhaft Platinchlorid zu. Probe von SEIDEL (**9**): Man versetzt die mit HNO_3 eingedunstete Probe statt mit $CaCl_2$ mit NH_3 und Strontiumacetat, worauf Grünfärbung und violetter Niederschlag entsteht. So lassen sich noch 0,3 mg Inosit nachweisen. Wenn man nach DENIGÈS (**10**) eine inosithaltige Probe erhitzt, dann KOH zufügt und weiter Nitroprussidnatrium und Essigsäure, so tritt eine blaue Färbung ein, die sich dann in braun und rot umändert. Inosit gibt nach MÜLLER (**11**) mit eisenhaltigem Wasserstoffperoxyd eine tiefpurpurrote Färbung.

MAQUENNE (**12**) erkannte zuerst den Inosit als Hexamethylenderivat. Die prozentische Zusammensetzung des Inosits ist diejenige der Hexosen: $C_6H_{12}O_6$. Seine Konstitution ist $CHOH{<}\begin{matrix}CHOH \cdot CHOH\\ CHOH \cdot CHOH\end{matrix}{>}CHOH.$

Von Interesse ist es, daß er nach NEUBERG (**13**) unter seinen Abbauprodukten Furfurol liefert. Die Synthese von Inosit gelingt nach WIELAND (**14**)

---

1) K. GEYS, Ztsch. ges. Brauwes., *33*, 347 (1910). — **2**) G. MEILLÈRE, Journ. Pharm. et Chim. (6), *28*, 289 (1908); Soc. Biol., 18. Oct. 1907. — **3**) Vgl. HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, I, 158. LIPPMANN, Chemie d. Zuckerarten. — **4**) M. SOAVE, Annal. Accad. Agricolt. Torino, *49*, (1906); Staz. Sper. Agrar. Ital., *39*, 413 (1906); Annali di Bot., *5*, 47 (1905). — **5**) MARMÉ, Lieb. An., *129*, 222 (1864); Chem. Zentr. (1887), p. 452. — **6**) R. FICK, Ber. chem. Ges., *20*, Ref. p. 320 (1887). — **7**) G. MEILLÈRE u. P. FLEURY, Journ. Pharm. et Chim. (7), *1*, 348 (1910). — **8**) E. SALKOWSKI, Ztsch. physiol. Chem., *69*, 478 (1910). — **9**) J. SCHERER, Lieb. Ann., *81*, 375 (1852). SEIDEL, Dissert. Dorpat 1884. — **10**) M. G. DENIGÈS, Soc. Biol., *62*, 101 (1906). — **11**) H. MÜLLER, Journ. Chem. Soc., *91*, 1780 (1907). Zum Inositnachweis auch G. MEILLÈRE, Journ. Pharm. et Chim (6), *24*, 241 (1906); Soc. Biol., *60*, 226 (1906). G. PERRIN, Ann. Chim. anal. appl., *14*, 182 (1909). F. ROSENBERGER, Ztsch. physiol. Chem., *56*, 373 (1908) 8; *57*, 464 (1908); *58*, 369 (1909); *64*, 341 (1910). Quantit. Bestimm.: E. STARKENSTEIN, Ztsch. exper. Pathol. u. Ther., *5*, 378 (1908). — **12**) MAQUENNE, Compt. rend., *104*, 1719 (1887); *109*, 812. MAQUENNE u. TANRET, Ebenda, *110*, 86; Ann. Chim. et Phys. (6), *22*, 264. COMBES, Compt. rend., *110*, 46 (1889). — **13**) C. NEUBERG, Biochem. Ztsch., *9*, 557 (1908). — **14**) H. WIELAND u. WISHART, Ber. chem. Ges., *47*, 2082 (1914). Andere Versuche: J. MÜLLER, Ebenda, p. 2654.

durch die Hydrierung des Hexaoxybenzols. Der natürliche Inosit ist optisch inaktiv und läßt sich nicht in optisch wirksame Modifikationen zerlegen. In der Inositformel ist kein assymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten.

Inosit wird von Bacterien nach VOHL (**1**) unter Bildung von Gärungsmilchsäure gespalten.

Als Begleitstoff des Quercits in Eicheln kommt nach VINCENT und DELACHANAL (**2**) ein dem Inosit isomerer 6-wertiger Alkohol vor, der jedoch aliphatischer Natur sein soll, das Quercin, welches die Inositreaktion von SCHERER gibt. Näheres ist über diesen Stoff seither nicht in Erfahrung gebracht worden.

Eine ungemein wichtige und bei Pflanze und Tier allgemein verbreitete Inositverbindung ist die Phytinsäure; sie kommt in Form von Kalk- und Magnesiumsalzen die als Phytin beschrieben worden sind, vor und ist als Inosit-Phosphorsäureester aufzufassen, wie WINTERSTEIN (**3**) zuerst gezeigt hat. Aus den Samen von Brassica nigra, später auch aus anderen Samen, isolierte PALLADIN (**4**), sodann SCHULZE und WINTERSTEIN (**5**) eine stark phosphorhaltige organische Substanz, die bei der Einwirkung von HCl Inosit liefert. Es erwies sich, daß dieselbe mit der von POSTERNAK (**6**) früher aus Samen und Laubblättern gewonnenen Anhydro-Oxymethylenphosphorsäure oder Phytin identisch ist. Die Inositbildung daraus war POSTERNAK bereits aufgefallen, nur war er der Ansicht, daß hierbei Kondensation der CH_2O-Gruppen zur sekundären Inositbildung führe. PATTEN und HART (**7**) machten geltend, daß in Weizenkleie sogar der größere Teil des Phosphors in Form der Magnesia-, Kalk- und Kalisalze dieser Verbindung zugegen ist. Diese Salze sind wasserlöslich. Die freie Säure, welche von POSTERNAK zuerst dargestellt wurde, ist eine viscöse, mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit. Doch wurden in neuerer Zeit feste Phytinsäurepräparate erhalten (**8**). Daß Phytinsäure resp. Phytin den Inosit vorgebildet enthält, folgt zwingend aus den Beobachtungen, daß die Phosphorsäure daraus fermentativ abgespalten werden kann, ebenso wie aus Glycerylphosphorsäure oder Nucleinsäure. Man nennt das auf Phytinsäure wirksame Enzym Phytase. Auch Aspergillus bildet nach DOX (**9**) ein solches Enzym aus, welches intra- und extracellulär seine Wirksamkeit äußert. Bacterien, welche Inosit aus Phytin abspalten, wurden aus Stallmist und Boden isoliert (**10**). Näher untersucht ist die Phytase aus Getreidemehlen (**11**). Die Malzphytase kann nach ADLER (**12**) unter günstigen Bedingungen 72% des Phytins spalten. Diese

---

1) VOHL, Ber. chem. Ges., *9*, 984 (1876). HILGER, Lieb. Ann., *160*, 333. — **2**) C. VINCENT u. DELACHANAL, Compt. rend., *104*, 1855 (1887). — **3**) E. WINTERSTEIN, Ber. chem. Ges.. *30*, 2299 (1897). — **4**) W. PALLADIN, Ztsch. Biolog., *31*, 199 (1895). — **5**) E. SCHULZE u. WINTERSTEIN, Ztsch. f. physiol. Chem., *22*, 90; Landw. Vers.stat., *55*, 278. WINTERSTEIN, Ber. chem. Ges., *30*, 2299 (1897). SCHULZE u. WINTERSTEIN, Ztsch. physiol. Chem., *40*, 120 (1903). — **6**) S. POSTERNAK, Compt. rend., *137*, 202, 337, 439 (1903); Rév. gén. Bot., *12*, 5 (1900). In Aleuronkörnern: Compt. rend., *140*, 323 (1905). — **7**) A. PATTEN u. E. B. HART, Amer. Chem. Journ., *31*, 564 (1904). — **8**) BOUTWELL, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 491 (1917). — **9**) A. W. DOX u. R. GOLDEN, Journ. Biol. Chem., *10*, 183 (1911). — **10**) KRZEMIENIEWSKA, Kosmos, *38*, 1438, Lemberg 1913. — **11**) Maismehl: WL. VORBRODT, Anzeig. Ak. Krakau (1910), A. p. 414. Gerste: W. WINDISCH, Jahresber. Vers.Anstalt Brau. Berlin, *10*, 56 (1907). K. GEYS, Ztsch. ges. Brauwes., *33*, 347 (1910). Malz: W. WINDISCH u. H. REISER, Woch.schr., Brau., *29*, 273 (1912). L. ADLER, Ztsch. ges. Brauwes., *35*, 325 (1912). Reiskleie: SUZUKI, YOSHIMURA, Bull. Coll. Tokyo Agricult., *7*, 495, 503 (1907). — **12**) L. ADLER, Biochem. Ztsch., *70*, 1 (1915); *75*, 319 (1916).

Phytase ist ein Sekretionsenzym und kann aus dem Extrakt durch Alkoholfällung oder durch Aussalzen mit Ammoniumsulfat dargestellt werden. Vielleicht sind zwei Enzymwirkungen bei der Spaltung des Phytins zu unterscheiden; eine, welche unlösliche organische Phosphatkomplexe in Lösung bringt und eine andere, welche die anorganischen Phosphate daraus abspaltet.

In den Samen ist nach SUZUKI und YOSHIMURA der größte Teil des P als Phytin vorhanden, während in den Vegetationsorganen der anorganisch gebundene Phosphor vorherrscht. Aus Laubblättern von Castanea vesca haben CURTIUS und FRANZEN (1) Phytin dargestellt. Nach HART und TOTTINGHAM (2) beträgt die Phytinphosphorsäure des Weizenkorns 38 bis 48% der Gesamtphosphorsäure. Die äußersten Schichten enthalten am meisten Phytin, sonst ist es gleichmäßig im Korn verteilt. Auch im Reisembryo liegt der größte Teil der PO_4 als Phytin-PO_4 vor (3). Aus Brassica rutabaga und Medicago sativa erhielten HART und TOTTINGHAM kein Phytin. Außerdem beziehen sich Literaturangaben auf Phytin in Samen von Cicer arietinum (4), Gossypium (5), Vitis (6). Auch die von ANDERSON (7) aus Weizenkleie und Baumwollsaatmehl angegebenen phytinähnlichen Substanzen dürften mit dem gewöhnlichen Phytin zusammenfallen.

Gewichtige Gründe sprechen dafür, daß die in den Globoiden der Aleuronkörner enthaltene Substanz, welche schon von PFEFFER als organisch gepaarte Phosphorsäure an Kalk und Magnesia gebunden angesehen wurde, mit Phytin identisch ist (8). Im Tierkörper dürfte nach STARKENSTEIN das Phytin die Muttersubstanz des so häufig vorkommenden Inosits sein (9).

Zur Darstellung der Phytinsäure wird meist die Ausfällung mit Baryt benutzt (10). Frühere Angaben über synthetisches Phytin waren nicht beweisend (11). ANDERSONS Versuche ließen vermuten, daß die native Substanz ein Inosit-Hexaphosphorsäureester und die wiederholt angetroffenen Penta-, Tri-, Di- und Monophosphate bereits intermediäre Abbauprodukte sind (12). POSTERNAK (13) hat denn auch durch die gelungene Synthese der natürlichen Phytinsäure aus Inosit und Phosphorsäureanhydrid und die Darstellung der Salze bewiesen, daß es sich im Phytin um einen Hexaphosphorsäure-Inositester handelt. Zur Phytinbestimmung hat HEUBER (14) ein Verfahren ausgearbeitet, das auf der Titration mit Eisenchlorid basiert.

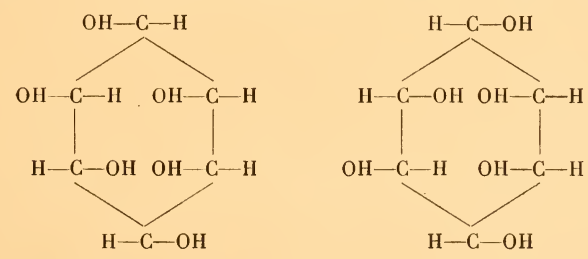
---

1) TH. CURTIUS u. FRANZEN, Sitz.ber. Heidelberg. Akad., 1916, 7. — 2) E. B. HART u. W. E. TOTTINGHAM, Journ. Biol. Chem., *6*, 431 (1909). — 3) L. BERNARDINI, Acc. Linc. Roma (5), *21*, I, 283 (1912). — 4) As. ZLATAROW u. STOIKOW, Ztsch. Unters. Nahr. u. Gen.mittel, *26*, 242 (1913); *31*, 180 (1916). — 5) R. J. ANDERSON, Journ. Biol. Chem., *13*, 311 (1912). J. B. RATHER, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 890 (1913). ANDERSON, Journ. Biol. Chem., *17*, 141, 151, 165, 171 (1914). — 6) M. SOAVE, Ann. Acc. Agricolt. Torino, *49*, (1906). Trigonella-Samen: WÜNSCHENDORFF, Journ. Pharm. et Chim. (7), *10*, 152 (1914). — 7) R. J. ANDERSON, Journ. Biol. Chem., *12*, 447 (1912). — 8) E. STARKENSTEIN, Biochem. Ztsch., *30*, 56 (1910). A. R. ROSE, Biochem. Bull., *2*, 21 (1912). — 9) STARKENSTEIN, l. c. (1910). Für Samen: M. SOAVE, Staz. Sper. Agrar. ital., *39*, 413 (1906); Annali di Bot., *5*, 47 (1905). — 10) Darstellung: A. CONTARDI, Acc. Linc. Roma (5), *19*, I, 23; *18*, I, 64 (1910). R. H. A. PLIMMER u. H. J. PAGE, Biochem. Journ., *7*, 157 (1913). G. CLARKE, Journ. Chem. Soc., *105*, 535 (1914). — Eigenschaften von Phytin: M. A. JEGOROW, Biochem. Ztsch., *42*, 432 (1912). Salze der Phytinsäure: R. J. ANDERSON, Journ. Biol. Chem., *11*, 471; *12*, 97 (1912). Quantit. Phytinbestimmung: RIPPEL, Biochem. Ztsch., *103*, 163 (1920). — 11) Konstitution: WL. VORBRODT, Anzeig. Akad. Krakau (1910), A. 414. C. NEUBERG, Biochem. Ztsch., *9*, 557 (1908); *61*, 187 (1914). M. A. JEGOROW, Ebenda, *61*, 41 (1914). — Angaben über Synthese: A. CONTARDI, l. c. (1910); Gazz. chim. ital., *42*, I, 408 (1912). — 12) Hierzu: ANDERSON, Journ. biol. Chem., *18*, 425, 441 (1914); *20*, 463, 475, 483, 493 (1915); ferner CLARKE, Journ. Chem. Soc., *107*, 360 (1915). ROBINSON u. MUELLER, Biochem. Bull., *4*, 100 (1915). RATHER, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 2506 (1917); *40*, 523 (1918). — 13) POSTERNAK, Compt. rend., *168*, 1216; *169*, 37, 138 337 (1919). — 14) WO. HEUBNER, Biochem. Ztsch., *64*, 409, 422 (1914).

Den Einfluß der Darreichung von Phytin auf das Wachstum von Lupinenkeimlingen hatten Versuche von ROSE (1) zum Gegenstand; es stellte sich heraus, daß die Wirkung ebenso günstig ist, als wenn anorganisches Phosphat dargereicht wird.

Sehr interessant sind die verschiedenfach in Pflanzen, jedoch noch nicht im Tierreiche beobachteten Methyläther von Inosit, welche alle beim Kochen mit JH Jodmethyl und optisch aktiven Inosit liefern.

Solche Pflanzenstoffe sind der Pinit, aus dem Harze von Pinus Lambertiana, $C_7H_{14}O_6$, nach MAQUENNES Feststellung (2) rechtsdrehend und als Methyläther eines d-Inosits aufzufassen. Identisch damit ist der von GIRARD aus dem Milchsafte von Kautschuklianen aus Madagaskar beschriebene Matezit oder Bornesit (3). Auch der Sennit aus Blättern von Senna-Cassia-Arten (4) und Abietit aus den Nadeln der Edeltanne (5) sind mit diesem Methylinosit identisch. Andererseits liefert der von TANRET (6) zuerst aus Quebrachorinde gewonnene Quebrachit, der später von DE JONG (7) im Heveamilchsafte und von BOURQUELOT (8) in den Blättern von Grevillea robusta und Hakea laurina nachgewiesen worden ist, bei Entmethylierung linksdrehenden Inosit. Die einzige Möglichkeit, diese Raumisomerie beim Inosit durch Konfigurationsformeln auszudrücken (9), besteht darin, daß man die Formeln in der folgenden Weise anschreibt:



Dambonit, eine in verschiedenen Kautschuksorten beobachtete Substanz dürfte nach DE JONG (10) mit dem Dimethylester von inaktivem Inosit identisch sein. Dieser Stoff hat die Formel $C_6H_{10}O_6(CH_3)_2$, krystallisiert mit F 206°, ist unlöslich in Benzol.

Eine vom gewöhnlichen Inosit verschiedene, optisch inaktive Substanz, welche mit Inosit isomer ist, haben wir in dem in Leber und Niere von Scyllium und Raja durch JOH. MÜLLER zuerst gefundenen Scyllit vor uns (11). H. MÜLLER wies daraufhin nach, daß eine offenbar mit

1) A. R. ROSE, Biochem. Bull., *1*, 428 (1912). — 2) MAQUENNE, Compt. rend., *104*, 1719 (1887); *109*, 812. MAQUENNE u. TANRET, Ebenda, *110*, 86; Ann. Chim. et Phys., (6), *22*, 264. Derivate: GRIFFIN u. NELSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 1552 (1915). — 3) Vgl. auch FLINT u. TOLLENS, Lieb. Ann., *272*, 288 (1893). — 4) DRAGGENDORFF u. KUBLY, Ztsch. f. Chem. (1866), 411. SEIDEL, Dissert. Dorpat 1884. — 5) ROCHLEDER, Ztsch. f. Chem. (1868), p. 728. — 6) TANRET, Compt. rend., *109*, 908 (1889). — 7) A. W. K. DE JONG, Rec. trav. chim. Pays Bas, *25*, 48 (1906). — 8) E. BOURQUELOT u. A. FICHTENHOLZ, Compt. rend., *155*, 615 (1912); Journ. Pharm. et Chim. (7), *6*, 346 (1912). BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Compt. rend., *168*, 414 (1919). — 9) Vgl. BOUVEAULT, Bull. soc. chim. (3), *11*, 144 (1894). W. MARCKWALD u. R. METH, Ber. chem. Ges., *39*, 1171 (1906). — 10) A. W. K. DE JONG, Rec. trav. chim. Pays Bas, *27*, 257 (1908). — 11) JOH. MÜLLER, Ber. chem. Ges., *40*, 1821 (1907). Cocosit: H. MÜLLER, Journ. Chem. Soc., *91*, 1767 (1907). Identität: H. MÜLLER, Ebenda, *101*, 2383 (1912). Scyllit i. d. Blättern d. Rhamnacee Helinus ovatus: GOODSON, Journ. Chem. Soc., *117*, 140 (1920).

Scyllit identische Substanz in den Blättern von Cocos plumosa und nucifera vorkommt, woraus sie zuerst als Cocosit beschrieben worden war. Auch der oben erwähnte Quercinit aus Quercus soll mit Scyllit, welche Bezeichnung als die älteste zu verbleiben hat, identisch sein. Scyllit hat den hohen Schmelzpunkt 360°.

Von den wenigen besser gekannten hydroaromatischen Säuren ist die wichtigste die Chinasäure. Aus der Chinarinde, in der sie stets Alkaloidsalze bildend, reichlich vorkommt, und außerdem als Kalksalz gefunden wird, gewannen sie bereits 1790 HOFMANN (1) und 1806 VAUQUELIN (2). Jedoch findet sich Chinasäure in den verschiedensten Pflanzen: in Rübenblättern: LIPPMANN (3), in Wiesenheu, in Vacciniumblättern nach O. LOEW (4) und in anderen Pflanzenteilen, deren Aufzählung z. B. bei HUSEMANN und HILGER (5) gegeben ist. Beim Destillieren chinasäurehaltigen Materials erhält man Hydrochinon. Bei der Oxydation von Chinasäure mit Braunstein und H_2SO_4 wird Chinon gebildet [STENHOUSE (6)]. Mit konzentrierter HCl auf 140—150° erhitzt, spaltet Chinasäure CO_2 ab und es entstehen Hydrochinon und Paraoxybenzoesäure [HESSE (7)]. Behandlung mit NaOH liefert jedoch Protocatechusäure.

Die Chinasäure ist eine Tetraoxy-Hexahydrobenzoesäure $C_6H_7 \cdot (OH)_4 \cdot COOH$, und zwar nach EMDE (8) Hexahydro-1,3,4,5-Tetraoxybenzoesäure. Von Wichtigkeit ist die Bildung von Protocatechusäure bei der Verarbeitung der Chinasäure durch Bacterien, wie LOEW und EMMERLING (9) fanden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei der Entstehung von Protocatechusäure und deren Derivaten im Pflanzenorganismus Chinasäure eine Rolle als Intermediärprodukt spielt. Auf die Beziehungen der Chinasäure zur Bildung von Hydrochinon und Arbutin in Pflanzen wurde bereits p. 452 hingewiesen. Chinasäure scheint allgemein eine gute Kohlenstoffquelle für Bacterien und Pilze darzustellen, was schon NÄGELI hervorgehoben hat.

Eine zweite hydroaromatische Säure, die als natürlicher Pflanzenstoff vorkommt, ist die von EIJKMAN aus den Früchten des giftigen Illicium religiosum isolierte Shikimisäure $C_7H_{10}O_5$ (10). Ein wenig Shikimisäure ist auch im echten Sternanis vorhanden. Die Shikimisäure ist nicht der Träger der Giftwirkung, die vielmehr vom Shikimol (Safrol) herrührt (11). Shikimisäure liefert beim Erhitzen unter Verlust von $2H_2O$ Paraoxybenzoesäure. Sie ist eine Tetrahydro-Trioxybenzoesäure von der Konstitution:

$$CHOH \left\langle \begin{matrix} CHOH \cdot CH \\ CH_2 \cdot CHOH \end{matrix} \right\rangle C \cdot COOH.$$

Die beiden genannten hydroaromatischen Säuren dürften kaum die einzigen natürlichen Vorkommnisse sein. Man darf vermuten, daß verschiedene alicyclische Säuren in kleiner Menge zu den allgemein verbreiteten Bestandteilen von Pflanzenorganen gehören.

---

1) HOFMANN, Crells Ann. (1790), II, 314. — 2) VAUQUELIN, Ann. de Chim., *59*, 113 (1806). Ferner HENRY u. PLISSON, Ann. Chim. et Phys. (2), *41*, 325 (1829). BAUP, Ebenda, *51*, 56 (1832). Bereitung aus Chinarinde: J. E. DE VRIJ, Chem. Zentr. (1896), I, 937. F. RUNGE, Neueste phytochem. Entdeckungen, Berlin 1820, p. 120. — 3) v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., *34*, 1159 (1901). — 4) O. LOEW, Journ. prakt. Chem., *19*, 309; *20*, 476 (1879). GENEVOIX, Bull. Sci. Pharm., *25*, 224 (1918). — 5) HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, II, 1399. — 6) J. STENHOUSE, Journ. prakt. Chem., *35*, 145 (1845). — 7) O. HESSE, Lieb. Ann., *200*, 232 (1880). — Chemische Eigenschaften der Chinasäure: P. ECHTERMEIER, Arch. Pharm., *244*, 37 (1906). G. KNÖPFER, Ebenda, *245*, 77 (1907). — 8) H. EMDE, Apoth.-Ztg., *30*, 247 (1915); *32*, 601 (1917). — 9) O. LOEW, Ber. chem. Ges., *14*, 451 (1881). O. EMMERLING, Zentr. Bakt. (II), *10*, 338 (1903). — 10) EIJKMAN, Rec. trav. chim. Pays Bas, *4*, 32 (1885); Ber. chem. Ges., *24*, 1278 (1891); 20, Ref. p. 67. — 11) C. HARTWICH, Schweiz. Woch.schr. Chem. Pharm., *45*, 798 (1907). EIJKMAN, l. c.

§ 7.

Die als Gerbstoffe oder als Gerbsäuren bezeichneten Phenol- und Phenolsäurederivate.

Die große Menge der als „Gerbstoffe" bezeichneten Pflanzensubstanzen (1) haben als gemeinsame Charaktere den zusammenziehenden Geschmack, die adstringierende Wirkung auf die Schleimhäute, die schwärzliche Reaktion mit Eisensalzen, die Fällbarkeit mit Eiweiß, Leim, Alkaloiden und Kaliumbichromat; sie liefern ferner leicht braun- und rotgefärbte Oxydationsprodukte. In größter Menge sind Gerbstoffe in Rinden und in Gallen enthalten. Aber in vielen Fällen finden sie sich auch sehr reichlich in Früchten, Blättern und im Holze. Obwohl durchgängig aromatische Verbindungen, so sind die „Gerbstoffe" doch Substanzen höchst verschiedener Provenienz und differenter Beschaffenheit. Von den älteren Chemikern war es zuerst BERZELIUS (2), welcher sich gründlich mit den verschiedenen Gerbstoffen befaßte (1827). BRACONNOT (3) gewann 1831 Pyrogallol aus der Gallussäure. LIEBIG, STENHOUSE und spätere Forscher (4) erweiterten die chemische Kenntnis von diesen Pflanzenstoffen. Den rotbraun und dunkelbraun gefärbten Produkten, wie sie schon beim Abdampfen der wässerigen Lösungen, besonders nach Zusatz von etwas Säure, aus den Gerbsäuren entstehen, und welche im Pflanzenorganismus in Borken, reifenden Früchten reichlich gebildet werden, gaben STÄHELIN und HOFSTETTER (5) den Namen Phlobaphene. HESSE, HLASIWETZ, GRABOWSKI (6) zeigten, daß die natürlichen Phlobaphene in der Tat den künstlich aus Gerbstoffen zu erhaltenden Produkten sehr ähnlich sind. Für das Phlobaphen der Eichenrinde konnte speziell BÖTTINGER (7) die Übereinstimmung mit dem künstlichen Eichenrot dartun. Diesem Autor zufolge läßt sich beim Rindenrot eine ungerade Anzahl von H-Atomen durch Brom ersetzen. Wahrscheinlich existiert eine Reihe isomerer Rindenfarbstoffe. Die Bildung der Phlobaphene äußert sich mitunter direkt in einer Rötung von Rindenstücken an der Luft, wie sie TSCHIRCH (8) bei Cinchona beobachtete. Die Oxydationsfähigkeit der Gerbstoffe zeigt sich auch in ihrer kräftigen Reduktionswirkung auf alkalische Metallsalzlösungen. HOPPE-SEYLER (9) hat interessante Parallelen zu der Bildung der braunen Huminfarbstoffe beim Erhitzen von Zucker gezogen. Jedenfalls wird man in den Phlobaphenen

1) Übersicht bei J. DEKKER, Die Gerbstoffe, Berlin 1913. (Übersetzung des holländ. Originals: DE LOOISTOFFEN, 2 Bände, Haarlem 1906—8.) H. THOMS, Ber. dtsch. pharm. Ges., *15*, 303 (1905). M. NIERENSTEIN, Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *2*, 996 (1910); Biochem. Handlexik., *7*, 1 u. 792 (1912). Gerbstoffbegriff: H. WISLICENUS, Collegium (1907), p. 56. E. FISCHER, Untersuch. üb. Depside u. Gerbstoffe, Berlin 1919. K. FREUDENBERG, Die Chemie d. natürl. Gerbstoffe, Berlin 1920. PERKIN u. EVEREST, The Natural Colouring Matters, London 1918. — 2) BERZELIUS, Jahresbericht, *7*, 248 (1828); Pogg. Ann., *10*, 257 (1827). BERTHOLLET, Ann. de Chim., *1*, 239 (1790). DEYEUX, Ebenda, *17*, 1 (1793). CADET, Ann. Chim. et Phys. (2), *4*, 404 (1817). SERTUERNER, Schweigg. Journ., *4*, 410 (1812). — 3) BRACONNOT, Ann. Chim. et Phys. (2), *46*, 206 (1831). STENHOUSE, Ebenda, (3), *8*, 249 (1843). — 4) LIEBIG, Ann. Chim. et Phys. (2), *57*, 417 (1834). PELOUZE, Pogg. Ann., *29*, 180 (1833); *36*, 29 (1835). MULDER, Journ. prakt. Chem., *48*, 90 (1849); Berzelius' Jahresber., *29*, 224 (1850). STENHOUSE, Ebenda, *24*, 361 (1845). — 5) C. STÄHELIN u. HOFSTETTER, Lieb. Ann., *51*, 63 (1844). DÖBEREINER, Ann. Chim. et Phys. (2), *24*, 335 (1823). — 6) HESSE, Lieb. Ann., *109*, 343. HLASIWETZ, Ebenda, *143*, 305. GRABOWSKI, Ebenda, *145*, 1. — 7) BÖTTINGER, Ebenda, *202*, 269 (1880); *257*, 248 (1890); Ber. chem. Ges., *17*, 1123 (1884). — 8) A. TSCHIRCH, Chem. Zentr. (1891), I, 583. — 9) HOPPE-SEYLER, Ztsch. physiol. Chem., *13*, 85. Humifizierung mehrwertiger Phenole durch Bacterienenzyme (Oxydationswirkungen) behandelte MOELLER, Collegium 1917, p. 49.

Kernkondensationsprodukte verschiedener Art zu sehen haben, was auch der Beobachtung von NIERENSTEIN (1) entspricht, daß damit teilweise Anhydridbildung verbunden sei. So mag es zustandekommen, daß das Mangrovephlobaphen bei der Zinkstaubdestillation Anthracen geben kann, obwohl es sich nicht um Stoffe der Anthracenklasse handelt. Auch die Ausführungen von PARROZZANI (2), die sich mehr in physiologischer Richtung bewegen, sind nach ähnlicher Weise aufzufassen.

STRECKER (3) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß eine Reihe von Gerbsäuren beim Kochen mit Säuren Zucker abspaltet; man hat in der Folge viele Gerbstoffe als glucosidische Substanzen angesehen, und diese Meinung wieder bestritten. In der Tat ist es nach den Erfahrungen von E. FISCHER am Tannin nicht leicht gewesen, die Zuckerreste in den großen Molekularkomplexen der gerbstoffartigen Substanzen einwurfsfrei nachzuweisen. Wichtig war es für diese Fragen, daß FISCHER (4) eine Reihe von Galloylderivaten der Glucose synthetisch zugänglich machte. Den Monogalloylderivaten fehlt noch die Fällbarkeit mit Leim; mehrfach galloylierte Zucker verhalten sich diesbezüglich wie natürliche Gerbstoffe.

FISCHER verdankt man ferner die nähere Kenntnis der Verkettungen aromatischer Säuren. Solche Derivate, die in ihrer Struktur manche Analogien mit Flechtenstoffen und Gerbstoffen besitzen, werden als Depside benannt. Von ihnen wurde eine größere Anzahl, teilweise hochmolekulare Polydepside, synthetisch dargestellt (5).

Die Gallusgerbsäure oder das Tannin ist der Gerbstoff der Eichengallen: der Knoppern und der südeuropäischen Eichengallen (6), der orientalischen Gallen von Quercus infectoria, aber auch der chinesischen Gallen von Rhus semialata. Das Tannin wurde 1793 durch DEYEUX entdeckt. SCHEELE gewann durch Vergärung von Tannin die Gallussäure oder Pyrogallolcarbonsäure. Gallusgerbsäure ist in verschiedenen Organen bei einer großen Zahl von Pflanzen gefunden worden. Identisch mit Gallusgerbsäure ist der Gerbstoff der Teeblätter (7), der Rinde und des Holzes von Castanea sativa (8), der Hülsen von Caesalpinia Coriaria, der Blätter von Arctostaphylos und vieler anderer Pflanzen. Freie Gallussäure wurde als Begleiter des Tannins sehr häufig gefunden. Gallussäure hat die Konstitution:

$$COOH \cdot C \left\langle \begin{matrix} CH:C(OH) \\ CH \cdot C(OH) \end{matrix} \right\rangle C(OH):$$ Pyrogallolcarbonsäure (9).

Als Reaktionen von Tannin werden angegeben: Rotfärbung mit Cyankaliumlösung, welche verschwindet und beim Schütteln wiederkehrt: YOUNG (10). Rotfärbung mit einer ammoniakhaltigen Lösung von Ammoniumpikrat, die nach einigen Sekunden einer Grünfärbung Platz macht [DUD-

1) M. NIERENSTEIN u. T. A. WEBSTER, Collegium (1909), p. 337. — 2) A. PARROZZANI, Rend. Soc. Chim. Ital. (1909). — 3) STRECKER, Lieb. Ann., *90*, 328 (1854). — 4) FISCHER, Ber. chem. Ges., *51*, 1804 (1918); *52*, 829, 809 (1919). Untersuch. üb. Depside u. Gerbstoffe, Berlin 1919. — 5) LEPSIUS, Lieb. Ann., *406*, 11 (1914). MAUTHNER, Journ. prakt. Chem., *91*, 179 (1915). Digallussäure: FISCHER, BERGMANN u. LIPSCITZ, Ber. chem. Ges., *51*, 45 (1918). FISCHER, Ebenda, *52*, 7 (1919). — 6) J. LOEWE, Ztsch. analyt. Chem., *14*, 46 (1875). — 7) Vgl. ROCHLEDER, Lieb. Ann., 63, 202 (1847). HILGER u. TRETZEL, Chem. Zentr. (1894), I, 204. DEUSS, Chem. Weekbl., *13*, 692 (1916). — 8) H. TRIMBLE, Chem. Zentr. (1892), I, 54; II, 72. PAESSLER, Collegium, 1917, p. 130. — 9) Zur Chemie der Gallussäure: H. R. PROCTER u. BENNETT, Journ. Soc. Chem. Ind., *25*, 251 (1906). E. SCHWENK, Journ. prakt. Chem., *90*, 53 (1914). BLEULER u. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *109*, 529 (1916). — 10) S. YOUNG, Chem. News, *48*, 31 (1883).

LEY (1)]. Fällt man nach HARNACK (2) wässerige Tanninlösung mit Bleizucker und fügt reichlich KOH hinzu, so erhält man eine rotgefärbte Flüssigkeit. Wird Gallussäure mit Bleizucker versetzt, so entsteht ein karminroter Niederschlag, der sich auf Zusatz von KOH zu einer himbeerroten, an der Luft nachdunkelnden Flüssigkeit löst. Das Tanninbleisalz ist in KOH schwer, Bleigallat hingegen leicht löslich. Mit schwefliger Säure werden die roten alkalischen Lösungen schmutzigblau gefärbt.

Wässerige Tanninlösungen zeigen bei hinreichender Konzentration ausgeprägt kolloiden Charakter. Die physikalische Chemie solcher Lösungen, ihr Altern, Koagulation, wurde durch NAVASSART (3) ausführlich dargestellt. Diese Lösungen sind optisch aktiv; ihre spezifische Drehung steigt stark mit zunehmender Verdünnung (4).

Tanninlösungen werden von verschiedenen Pilzen und Bacterien leicht zersetzt, Vorgänge, die als Tanningärung schon lange bekannt sind (5). MUNTZ (6) zeigte, daß bei der Spaltung des Tannins durch Penicillium Gallussäure entsteht. FERNBACH (7) isolierte zuerst ein Enzympräparat, Tannase, welche auf Tannin wirksam ist, aus Penicillium. Die Beobachtung von VAN TIEGHEM, daß Aspergillus niger ein besonders kräftiger Tanninverarbeiter ist, wurde auch durch KNUDSON (8) bestätigt. Nach diesem Forscher wird Tannase nur auf gerbsäurehaltigem Substrat hervorgebracht. Mit Ausnahme von Penicillium rugulosum und Aspergillus flavus wächst jedoch auf 10% Tanninlösung kein Schimmelpilz mehr. Aspergillus-Tannase spaltet nach POTTEVIN (9) auch Gallussäure-Gelatineverbindungen, ferner Salicylsäureester.

Die Fällung von Leim durch Tannin ist, wie TRUNKEL (10) nachgewiesen hat, eine typische Adsorptionserscheinung; frische Tanninlösung fällen weniger als alte. Bei 2% Gelatine enthält der Niederschlag nach WOOD (11) etwa 6mal so viel Tannin als Gelatine. Auch mit Jod bildet Tannin keine chemische Verbindung, sondern diese Fällung ist ein Kolloidphänomen (12). Im Zusammenhange mit diesen Tatsachen ist es nicht zweifelhaft, den Gerbungsvorgang der Technik als Adsorptionsprozeß aufzufassen (13). In physikochemischer Hinsicht nehmen die Gerbstoffe ähnlich wie Seifen, Proteosen und Peptone vielfach eine Art Mittelstellung zwischen Kolloiden und Nichtkolloiden ein. Gerbstofflösung verhält sich nach BÖESEKEN (14) trotz des hohen Molekulargewichtes hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit wie echte Lösungen. Borsäurezusatz erhöht die Leitfähigkeit sehr stark.

---

1) DUDLEY, Ber. chem. Ges., *14*, Ref. p. 1121 (1881). — 2) HARNACK, Arch. Pharm., *234*, 537 (1900). — 3) M. NAVASSART, Kolloidchem. Beihefte, *5*, 301 (1914). 4) NAVASSART, Koll.Ztsch., *12*, 97 (1913). — Die optische Aktivität des Tannins wurde 1866 durch SCHEIBLER entdeckt. VAN TIEGHEM, Ann. Sci. Nat. (5), *8*, 210 (1867). O. ROSENHEIM, Ber. chem. Ges., *42*, 2452 (1909). LIPPMANN, Ebenda, p. 4678. — 5) A. LAROCQUE, Lieb. Ann., *39*, 97 (1841). ROBIQUET, Ann. Chim. et Phys. (3), *39*, 453 (1853). — 6) MUNTZ, Ber. chem. Ges., *10*, 1173 (1877). — 7) A. FERNBACH, Compt. rend., *131*, 1214 (1900). S. MANEA, Sur les Acides Gallotannique et Digallique. Thèse Genève 1904. — 8) L. KNUDSON, Journ. Biol. Chem., *14*, 159 u. 185 (1913). — 9) H. POTTEVIN, Compt. rend., *131*, 1215 (1900). Tierische Tannase: SIEBURG u. MORDHORST, Biochem. Ztsch., *100*, 204 (1919). — 10) H. TRUNKEL, Biochem. Ztsch., *26*, 458 (1910). GERNGROSS, Ebenda, *108*, 82 (1920). — 11) J. T. WOOD, Journ. Soc. Chem. Ind., *27*, 384 (1908). — 12) LUZZATTO u. D. FILIPPI, Arch. Fisiol., *6*, 250 (1909); auch C. CASANOVA u. L. CARCANO, Boll. Chim. Farm., *51*, 289 (1912). BÖTTINGER, Chem.-Ztg., *20*, 984; *21*, 460. — 13) LAUFFMANN, Kolloid-Ztsch., *17*, 37 (1915); Collegium 1915, p. 197. KUDLAČEK, Ebenda, p. 1. KUBELKA, Ebenda, p. 389. — 14) BÖESEKEN u. DEERNS, Kgl. Ak. Amsterdam, *27*, 627 (1919). Peptisationserscheinungen bei Gerbstoffen: MOELLER, Koll.Ztsch., *16*, 69 (1915); Collegium 1915, p. 49.

Bezüglich der Konstitution von Tannin bestanden lange Zeit große Unklarheiten, und auch jetzt sind noch nicht die letzten Zweifel gelöst. STRECKER und die älteren Autoren sahen die Gallusgerbsäure als Glucosid an, später hat sich POTTEVIN (1) dahin geäußert, daß Tannin ein Digallussäureglucosid sei. Demgegenüber versuchte SCHIFF (2) zu zeigen, daß Tannin als Digallussäure-Anhydrid aufzufassen sei. In neuerer Zeit war NIERENSTEIN (3) lange Zeit der Ansicht, daß im Tannin zwei Gallussäurereste durch eine Bindung zwischen einer OH-Gruppe und einer COOH-Gruppe verbunden zu denken seien. Durch spätere Untersuchungen von FEIST (4) und besonders E. FISCHER (5) ist es aber sichergestellt worden, daß die vorerwähnten Autoren die bei der Tanninspaltung entstehenden Zuckergruppen übersehen hatten. NIERENSTEIN (6) gab zu, daß die Anwendung der Alkalihydrolyse an Stelle der Säurehydrolyse an dem Übersehen des abgespaltenen Zuckers Schuld getragen habe. Auch das von FISCHER sorgfältig gereinigte Tannin lieferte 7—8% Glucose. Daß es sich im Tannin, wie früher mehrfach behauptet wurde, um Glucogallussäure handle, wurde durch die Untersuchungen von FISCHER widerlegt. Hingegen war das von FISCHER synthetisch gewonnene als Pentagalloylglucose zu bezeichnende Produkt in seinen Eigenschaften dem Tannin sehr ähnlich. Insbesondere unterschied sich die von FISCHER (7) dargestellte Penta-(m-Digalloyl)-β-Glucose eigentlich nur durch das Drehungsvermögen ihrer wässerigen Lösung von Tannin aus chinesischen Zackengallen. Das erste synthetische Produkt FISCHERS, welches mit einem natürlichen Gerbstoff sicher identisch war, stellte die 1-Galloyl-β-Glucose dar. Sie stimmt mit dem von GILSON (8) aus chinesischem Rhabarber isolierten Glucogallin völlig überein. Als hochmolekulares synthetisch dargestelltes Produkt der Tanningruppe ist namentlich die von FISCHER und FREUDENBERG beschriebene Penta-(Trimethyl-Galloyl)glucose, mit dem Molekulargewicht 1150, merkwürdig. Öfters ist behauptet worden, daß das Tannin keine einheitliche Substanz darstellt. So hat WALDEN (9) Fraktionen von verschiedener optischer Aktivität dargestellt, und auch ILJIN (10) vertritt die Ansicht, daß das reine Tannin ein komplexes Gemenge darstellt. Hierüber besteht noch keine Klarheit. Daß bezüglich der Molekulargröße des

---

1) POTTEVIN, Compt. rend., *132*, 704 (1901). UTZ, Chem.-Ztg., *29*, 31 (1905). — 2) H. SCHIFF, Chem.-Ztg., *19*, 1680 (1895); *20*, 865 (1896); Chem. Zentr. (1897), I, 411. GÜNTHER, Ber. Pharm. Ges., *5*, 297 (1895). — 3) M. NIERENSTEIN, Collegium (1906), p. 45; Chem.-Ztg., *31*, 880 (1907); *33*, 126 (1909); Lieb. Ann., *386*, 318; *388*, 223 (1912); Ber. chem. Ges., *38*, 3641 (1905); *40*, 916, 4575 (1907); *41*, 77, 3015 (1908); *42*, 353, 3552 (1909); *43*, 628 (1910); *45*, 1547 (1912); Verh. Naturf.-Ges. (1913), II, *1*, 368. Zur Tanninkonstitution ferner C. GLÜCKSMANN, Collegium (1907), p. 282. J. DEKKER, Ber. chem. Ges., *39*, 2497 (1906). L. J. ILJIN, Ebenda, *42*, 1731 (1909). P. BIGINELLI, Ebenda, *43*, 1541 (1910). STEINKOPF u. SAGARIAN, Ebenda, *44*, 2904 (1911). ILJIN, Ebenda, 3318. R. J. MANNING, Journ. Amer. Chem. Soc., *32*, 1312 (1910). H. C. BIDDLE u. KELLEY, Ebenda, *34*, 918 (1912) erwiesen MANNINGS Angaben über Gallensäureglucosid als irrig: W. RICHTER, Arbeit. Pharm. Inst. Berlin, *9*, 85 (1913). L. F. ILJIN, Journ. russ. phys.chem. Ges., *45*, 157 (1914). KEEGAN, Chem. News, *109*, 145 (1914). — 4) K. FEIST, Chem.-Ztg., *32*, 918 (1908); Ber. chem. Ges., *45*, 1493 (1912); Arch. Pharm., *250*, 668 (1912). — 5) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., *45*, 915 (1912). FISCHER u. K. FREUDENBERG, Ebenda, p. 2709 (1912); *46*, 1116 (1913); Ebenda, 3253; *47*, 2485 (1914); Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 1170 (1914). — 6) A. GEAKE u. M. NIERENSTEIN, Ber. chem. Ges., *47*, 891 (1914). Vgl. auch L. ILJIN, Ebenda, p. 985. — 7) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., *51*, 1760 (1918); *52*, 809 (1919). — 8) E. GILSON, Bull. Ac. roy. méd. Belg. (4), *16*, 827 (1902); Compt. rend., *136*, 385 (1903). — 9) WALDEN, Ber. chem. Ges., *30*, 3151; *31*, 3167 (1898). — 10) L. F. ILIJIN, Journ. prakt. Chem., *82*, 422 (1910).

Tannins wie bei vielen anderen Kolloiden keine Einigung erzielt werden konnte, nimmt nicht wunder; ILJIN gab Zahlen zwischen 1247—1637 an. Die von SCHIFF (**1**) dargestellten Kondensationsprodukte von Pyrogallocarbonsäure und Phloroglucincarbonsäure waren keine genügend definierten chemischen Produkte. Über Kondensationsprodukte der Gallussäure, wie sie beim Erhitzen mit Arsensäure entstehen, sind die Angaben von BIGINELLI (**2**) einzusehen.

Auf die auch biochemisch interessanten methylierten Tanninderivate, um deren Kenntnis sich besonders HERZIG (**3**) verdient gemacht hat, kann hier nicht näher eingegangen werden. Die Einwirkung von Zinkstaub und von Zinkoxyd ist eine komplizierte Reaktion, über welche die Arbeiten von ILJIN (**4**) zu vergleichen sind. Gallotannsäure gibt kein Osazon, so daß eine freie Aldehydgruppe nicht vorhanden sein kann; hingegen spricht der Säurecharakter für freie COOH-Gruppen (**5**).

Ellagsäure, eine Gerbsäure, welche 2H weniger enthält als Gallusgerbsäure: $C_{14}H_6O_8$, ist durch vorsichtige Oxydation aus Gallussäure leicht zu erhalten, und ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet. Zuerst gewann sie BRACONNOT (**6**) aus Galläpfeln, VAUQUELIN (**7**) wies sie in Phaseolus nach, und späterhin wurde sie von zahlreichen Fundorten bekannt. BARTH und GOLDSCHMIEDT (**8**), die sich mit der Chemie der Ellagsäure eingehend befaßten, stellten sie aus den Früchten der Caesalpinia Coriaria dar. Auch Eichenrinde, sowie das Rhizom von Potentilla erecta (Tormentilla) führen Ellagsäure. Nach FISCHER und FREUDENBERG (**9**) enthalten wohl die levantinischen Gallen von Quercus infectoria Ellagsäure, nicht aber die chinesischen von Rhus semialata. Die Blätter von Carpinus Betulus enthalten nach ALPERS (**10**) einen Gerbstoff, der ungemein leicht, schon bei der Extraktion der Blätter mit 40% Alkohol, Ellagsäure liefert. Aus Algarobilla gab ZÖLFFEL (**11**) eine Gerbsäure $C_{14}H_{10}O_{10}$ an, welche sich leicht in Ellagsäure und Wasser aufspalten läßt. Es ist wahrscheinlich, daß anderen Befunden gleichfalls nicht präformierte, sondern sehr leicht abspaltbare Ellagsäure zugrundeliegt. KUNZ-KRAUSE (**12**) fand Ellagsäure im Himbeersaft, wo sie nach der Vermutung dieses Autors möglicherweise zur Farbstoffbildung in Beziehung stehen könnte. Schließlich erwies sich das in den Samen von Syzygium Jambolana durch POWER und CALLAN (**13**) aufgefundene Jambulol als identisch mit Ellagsäure.

Ellagsäure kann man nach TRUNKEL einfach durch Stehenlassen von Gallussäurelösung mit Soda erhalten, und sie durch Fällen mit Alkohol gewinnen (**14**). Auch Behandlung mit Kaliumpersulfat und H_2SO_4 ergibt

---

1) H. SCHIFF, Lieb. Ann., *245*, 35 (1888). — **2**) P. BIGINELLI, Gazz. chim. ital., *39*, II, 268 u. 283 (1909). — **3**) J. HERZIG u. R. TSCHERNE, Ber. chem. Ges., *38*, 989 (1905). HERZIG u. V. RENNER, Monatsh. Chem., *30*, 543 (1909). HERZIG, Ber. chem. Ges., *41*, 33 (1908); Monatsh. Chem., *33*, 843 (1912). O. ROSENHEIM, Proc. Chem. Soc., *21*, 157 (1905). — **4**) L. F. ILJIN, Journ. prakt. Chem., *80*, 332 (1909); *81*, 327 (1910). — **5**) Vgl. R. PANIKER u. E. STIASNY, Journ. Chem. Soc., *99*, 1819 (1912). — **6**) BRACONNOT, Ann. Chim. et Phys. (2), *9*, 181 (1818). — **7**) VAUQUELIN, Ebenda, *37*, 173 (1828). STROHMER, Monatsh. Chem., *2*, 539 (1881). — **8**) BARTH u. GOLDSCHMIEDT, Ber. chem. Ges., *11*, 846 (1878); *12*, 1237 (1879); Sitz.ber. Wien. Ak., *79*, II, 491 (1879). GOLDSCHMIEDT u. JAHODA, Chem. Zentr. (1892), I, 777. COBENZL, Sitz.ber. Wien. Ak., *82*, II, 506 (1880). — **9**) E. FISCHER u. K. FREUDENBERG, Ber. chem. Ges., *47*, 2485 (1914). Knoppergallen: NIERENSTEIN, Journ. Chem. Soc., *115*, 1174 (1919). — **10**) K. ALPERS, Arch. Pharm., *244*, 575 (1906). — **11**) G. ZÖLFFEL, Ebenda, *229*, 123. — **12**) H. KUNZ-KRAUSE u. O. SCHWEISSINGER, Verh. Naturf. Ges. (1907), II, *1*, 168. — **13**) FR. B. POWER u. TH. CALLAN, Pharm. Journ. (4), *34*, 414 (1912); *37*, 245 (1913). HART u. HEYL, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 2805 (1916). — **14**) H. TRUNKEL, Arch. Pharm., *248*, 202 (1910).

nach PERKIN und NIERENSTEIN (**1**) Ellagsäure, wozu noch unterschiedliche andere Methoden kommen (**2**). Aus synthetischem Galloyl-Glycin fand NIERENSTEIN (**3**) durch Penicillium Ellagsäure gebildet, die durch Oxydation aus Digallussäure entstanden sein kann. Galloylaminosäuren sind durch denselben Forscher übrigens als Naturstoffe bekannt gegeben (**4**). Es kommt Galloylleucin in den Gallen von Quercus Aegilops vor.

Ellagsäure ist gelb gefärbt, gibt aber farblose Reduktionsprodukte (**5**). Sie leitet sich nach GRAEBE (**6**) von dem dem Xanthon isomeren Biphenylmethylolid:

COO

ab und wird am besten durch das folgende Konstitutionsbild ausgedrückt: OH ·

COO OH

· OH

OH COO

Eichenrindengerbsäure ist nach ETTI (**7**) $C_{17}H_{16}O_9$, und nicht identisch mit Tannin, wie BERZELIUS angenommen hatte. Ihr Begleiter ist in der Eichenrinde Ellagsäure. Bei einer wiederholten Darstellung gewann ETTI Präparate von der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_9$. BÖTTINGER (**8**) nahm die Formel $C_{19}H_{16}O_{10}$ an. Es handelt sich durchwegs um amorphe Präparate. Über die Darstellung sind ferner die Arbeiten von GRABOWSKY und OSER zu vergleichen (**9**). Nach BÖTTINGER enthält die Formel fünf acetylierbare Gruppen und einen Ketosauerstoff. ETTI meinte, daß es sich um eine Trimethylpropyldigallussäure handle, während LOEWE (**10**) und auch BÖTTINGER die Gerbsäure für eine glucosidische Substanz erklärten. ETTI erhielt aber beim Kochen der Säure nur Gallussäure und keinen Zucker. Mit Schwefelsäure gekocht liefert Eichenrindengerbsäure Eichenrot, vielleicht $C_{14}H_{16}O_6(O_7?)$, welches mit dem natürlichen Rindenphlobaphen der Eiche identisch sein soll. Eichenrindengerbsäure reduziert FEHLINGsche Lösung und gibt eine grüne Eisenreaktion. Der prozentische Gehalt von indischen Eichenrinden betrug in Bestimmungen von SINGH (**11**) bei Qu. glauca 12—20% Gerbsäure, bei Qu. dilatata 7,94%, semecarpifolia 8,6% und Qu. incana 23,36%.

---

1) A. G. PERKIN u. M. NIERENSTEIN, Chem. Zentr. (1905), II, 407; (1906), II, 235. — **2**) Vgl. L. BUSCHUJEW, Journ. russ. chem.phys. Ges., *41*, 1484 (1909). NIERENSTEIN, Ber. chem. Ges., *42*, 353 (1909); *43*, 1267 u. 2016 (1910); *44*, 837 (1911). — **3**) M. NIERENSTEIN, Biochem. Journ., *9*, 240 (1915). — **4**) NIERENSTEIN, Ztsch. physiol. Chem., *92*, 53 (1914). — **5**) NIERENSTEIN u. F. W. RIXON, Lieb. Ann., *394*, 249 (1912). Über Ellagsäurederivate noch A. G. PERKIN, Proc. Chem. Soc., *22*, 114 (1906). — **6**) C. GRAEBE, Ber. chem. Ges., *36*, 212 (1903). A. G. PERKIN u. NIERENSTEIN, Proc. Chem. Soc., *21*, 185 (1905); Journ. chem. Soc., *87*, 1412 (1905). G. GOLDSCHMIEDT, Monatsh. Chem., *26*, 1139 (1905). J. HERZIG u. J. POLLAK, Ebenda, *29*, 263 (1908). P. SISLEY, Bull. Soc. Chim. (4), *5*, 727 (1909). NIERENSTEIN, Ber. chem. Ges., *41*, 1649 (1908). — **7**) ETTI, Sitz.ber. Wien. Ak., *81*, II, 495 (1880); Monatsh. Chem., *1*, 262 (1881); Ber. chem. Ges., *17*, 1820 (1884); Monatsh. Chem., *10*, 647 (1889). — **8**) C. BÖTTINGER, Ber. chem. Ges., *14*, 1598; *16*, 2710 (1883). — **9**) GRABOWSKY, Lieb. Ann., *145*, 1. OSER, Sitz.ber. Wien. Ak., *72*, 165 (1876). — **10**) J. LOEWE, Ztsch. analyt. Chem., *20*, 208 (1881). — **11**) P. SINGH, Indian Forester, *37*, 160 (1912). H. TRIMBLE, Amer. Journ. Pharm. (1894), p. 299.

Eichenholzgerbsäure sollte nach BÖTTINGER (**1**) ein Digallussäuremethyläther sein. ETTI (**2**) nahm an, daß die in Wasser wenig löslichen Ketongerbsäuren in der Pflanze als wasserlösliche Magnesiumsalze vorkommen. Die Säuren sollen eine homologe Reihe bilden, und zwar:

$C_{16}H_{14}O_9$ Gerbsäure von slavonischer Stieleiche,
$C_{18}H_{18}O_9$ „ „ Eichenrinde,
$C_{20}H_{22}O_9$ „ „ Buchenrinde,
$C_{22}H_{26}O_9$ „ „ Hopfenzapfen.

Auch die Säure mit C_{15} ist bekannt. Die Säure C_{17} soll die Eichenrindengerbsäure sein. Doch sind diese Formeln sehr unsicher.

Catechin, der krystallisierende Hauptbestandteil des Acaciencatechus aus dem Kernholze der Acacia Catechu, sowie des Gambir aus Ourouparia Gambir, wurde bereits 1821 durch RUNGE (**3**) aufgefunden. Gutes Gambir ist fast reines Catechin (**4**). ZWENGER gewann zuerst das Brenzcatechin aus dieser Substanz. HLASIWETZ zeigte, daß aus Catechin in der Kalischmelze Protocatechusäure und Phloroglucin entstehen.

Nach PERKIN (**5**) wären im Gambir mehrere durch ihren Wassergehalt verschiedene Modifikationen von Catechin zugegen. Ein mit HCl befeuchteter Holzspan wird durch Catechinlösung rot gefärbt. Durch KOSTANECKI und TAMBOR (**6**) wurde die Zusammensetzung von Catechin mit der Formel $C_{15}H_{14}O_6$, $4\,H_2O$ bestimmt, in der 5 (OH)-Gruppen anzunehmen sind. Die Resultate der Methylierungsversuche, sowie der Kalischmelze führten KOSTANECKI (**7**) zu einem Konstitutionsschema, welches neuestens FREUDENBERG in nachstehender Weise abgeändert hat:

Durch Oxydation liefert Catechin gefärbte chinonartige Derivate (**8**). Die im Catechu gleichzeitig vorkommende Catechugerbsäure ist nach ETTI (**9**) ein phlobaphenartiges Derivat des Catechins.

Nach GILSON (**10**) ist in Rheumwurzel ein mit Gambircatechin identischer Stoff enthalten, doch ist der Rheumgerbstoff nicht einheitlich.

---

1) BÖTTINGER, Ber. chem. Ges., *20*, 761 (1887). — **2**) ETTI, Sitz.ber. Wien. Ak., *98*, IIb, p. 636 (1890). — **3**) Vgl. DÖBEREINER, Schweigg. Journ., *61*, 378 (1831). SVANBERG, Pogg. Ann., *39*, 161 (1836). WACKENRODER, Lieb. Ann., *37*, 306 (1841). ZWENGER, Ebenda, p. 320. DELFFS, Berzelius' Jahresber., *27*, 284 (1848). NEUBAUER, Lieb. Ann., *96*, 337 (1855). — **4**) Gambir: M. GRESHOFF, Pharm. Weekbl., *42*, 669 (1905). E. O. SOMMERHOFF u. C. APOSTOLO, Collegium (1914), p. 504. — **5**) PERKIN u. YOSHITAKE, Journ. Chem. Soc., *81*, 1160 (1902). PERKIN, Proc. Chem. Soc., *20*, 171 (1904); *21*, 89 (1905). — **6**) KOSTANECKI u. TAMBOR, Ber. chem. Ges., *35*, 1867 (1902). KARNOWSKI u. TAMBOR, Ebenda, p. 2408. KOSTANECKI, Ebenda, p. 2410. CLAUSER, Ebenda, *36*, 101 (1903). — **7**) KOSTANECKI u. LAMPE, Ebenda, *39*, 4007 (1906); *40*, 720 (1907); Ebenda, 4910. FREUDENBERG, Ebenda, *53*, 1416 (1920). — **8**) Vgl. auch NIERENSTEIN, Lieb. Ann., *396*, 914 (1913). — **9**) ETTI, Sitz.ber. Wien. Ak., *84*, II, 553 (1881). Gambirrot: DIETERICH, Ber. chem. Ges., *7*, 153 (1897). — **10**) EU. GILSON, Acad. Roy. Méd. Belg. (1902).

Außer Catechin wurde zwei glucosidische Gerbstoffe angegeben; das Glucogallin $C_{13}H_{16}O_{10}$, welches Gallussäure und d-Glucose liefert, und Tetrarin $C_{32}H_{32}O_{12}$, welches durch verdünnte Säuren in Gallussäure, Zimtsäure, Rheosmin und d-Glucose aufgespalten wird. Bei einer Anzahl von komplexen Gerbstoffen wird in der Literatur von „Catechingerbstoffen" gesprochen, so von NIERENSTEIN (**1**) bei Sumach- und Mangrovegerbstoff; jedoch sind diese Gerbstoffe vom Catechin durchaus verschieden.

Auch die technisch viel verwendeten als Kino gehenden Gerbstoffe haben mit Catechin nichts zu tun. Das Kino aus Petrocarpus Marsupium enthält Kinogerbsäure, über welche BERGHOLZ (**2**) sowie WHITE (**3**) Mitteilungen gemacht haben. Nach THOMA (**4**) hat Kinogerbsäure wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{24}H_{20}O_9$; in der Kalischmelze entsteht daraus Protocatechusäure, nicht Paraoxybenzoesäure oder Phloroglucin. Das Kinorot gibt bei der trockenen Destillation etwas Anisol, Brenzcatechin, kein Guajacol. Das Kinoin, welches ETTI (**5**) aus Malabarkino beschrieben hatte, wurde von WHITE (**6**) nicht erhalten. Das Eucalyptuskino scheint sehr verschiedene Zusammensetzung zu haben. SMITH und MAIDEN (**7**) gewannen daraus in heißem Wasser unlösliche krystallisierbare Stoffe, die als Eudesmin $C_{26}H_{30}O_8$ und Aromadendrin $C_{19}H_{26}O_{12}$, $3H_2O$ beschrieben wurden. Die gummiartige Substanz, die SMITH (**8**) näher untersuchte, schien ein Tanninglucosid zu sein. Als Emphloin wurde ein neues Glucosid beschrieben, welches besonders in der Iron-Bark enthalten ist. Das von HOOPER (**9**) untersuchte „Kino" aus Croton Tiglium ist hinsichtlich der Gerbstoffkonstituenten noch nicht erforscht.

Chebulinsäure, das „Eutannin" des Handels, eine krystallisierbare schwerlösliche Substanz, aus den Früchten der Terminalia Chebula, den Myrobalanen, zuerst beschrieben durch FRIDOLIN (**10**). Sie liefert bei der Spaltung Gallussäure und einen Spaltgerbstoff. Chebulinsäure ist optisch aktiv, fällt Leimlösungen und gibt eine blauschwarze Eisenreaktion. Nach ADOLPHI (**11**) sind in der Chebulinsäure 4(OH)-Gruppen und eine COOH-Gruppe anzunehmen. Dieser Autor, sowie THOMS (**12**) hielten sie für nichtglucosidisch. Hingegen konnten FISCHER und FREUDENBERG (**13**) aus Chebulinsäure bei andauerndem Kochen mit verdünnter H_2SO_4 Traubenzucker erhalten. Nach der Zusammensetzung: Chebulinsäure nach FRIDOLIN $C_{28}H_{24}O_{19}$, Trigalloylglucose $C_{27}H_{24}O_{18}$, könnte an eine Beziehung gedacht werden, doch stimmt das sonstige Verhalten beider Körper nicht zu dieser Hypothese.

Der Spaltgerbstoff aus Chebulinsäure ist krystallisierend, optisch aktiv und könnte nach seiner prozentualen Zusammensetzung Digalloylglucose sein.

---

1) NIERENSTEIN u. WEBSTER, Collegium (1907), p. 244; (1908), p. 161. — **2**) BERGHOLZ, Dissert. Dorpat (1884). — **3**) E. WHITE, Chem. Zentr. (1904), I, 33. — **4**) H. THOMA, Dissert. Würzburg (1905). Kinoderivate: J. L. SIMONSEN, Journ. Chem. Soc., *99*, 1530 (1911). — **5**) ETTI, Ber. chem. Ges., *11*, 1879 (1878). — **6**) WHITE, Chem. Zentr. (1903), I, 1413. — **7**) H. G. SMITH, Ebenda (1897), I, 170. MAIDEN u. SMITH, Ebenda, p. 611. — **8**) H. G. SMITH, Abstr. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales (1904); *42*, 133 (1910). — **9**) D. HOOPER, Pharm. Journ. (4), *21*, 479 (1905). — **10**) A. FRIDOLIN, Dissert. Dorpat 1884; Sitz.ber. Dorpater Naturf.-Ges. (1884), p. 131.; Chem. Zentr. (1885), p. 62. — **11**) W. ADOLPHI, Ebenda (1893), I, 34. — **12**) H. THOMS, Apoth.-Ztg., *21*, 354 (1906). — **13**) EM. FISCHER u. FREUDENBERG, Ber. chem. Ges., *45*, 918 (1912). FISCHER u. BERGMANN, Ebenda, *51*, 298 (1918). FREUDENBERG, Ebenda, *52*, 1238 (1919).

Nach den Arbeiten von FREUDENBERG (1) darf hier der krystallisierbare Gerbstoff aus der Rinde von Hamamelis virginica, das Hamameli-Tannin angeschlossen werden. Die Elementaranalyse stimmt auf eine Digalloyl-Hexose. Dieser Gerbstoff ist durch Schimmelpilz-Tannase spaltbar. Die Natur der entstehenden Hexose ist noch ungewiß.

Einen ganz anderen sehr wichtigen und verbreiteten Typus von Gerbstoffen bildet die von GORTER entdeckte und aufgeklärte Chlorogensäure (2). Durch die Untersuchungen dieses Forschers wurde gezeigt, daß die sogenannte Kaffeegerbsäure keine einheitliche Substanz ist, sondern ein Gemisch von Chlorogensäure, Coffalsäure und anderen Stoffen darstellt. Im Kaffeesamen kommt besonders ein Doppelsalz mit Kali und Coffein vor, aus dem die Chlorogensäure rein dargestellt wurde. Sie ist optisch aktiv, linksdrehend, zweibasisch, gibt eine grüne Eisenreaktion, die mit Soda nach violettrot umschlägt.

Alkoholische Lauge erzeugt mit Chlorogensäure eine gelbe Fällung; $AgNO_3$ wird reduziert. Durch Alkali läßt sich Chlorogensäure unter Aufnahme von H_2O in Kaffeesäure und Chinasäure aufspalten. Die Säurespaltung ist durch reichliche CO_2-Abspaltung kompliziert, verläuft aber in demselben Sinne. Die Angabe von GORTER, daß Chlorogensäure zunächst in Hemichlorogensäure $C_{16}H_{18}O_9$ gespalten wird und dann diese erst Kaffeesäure und Chinasäure liefert, konnte FREUDENBERG (3) nicht bestätigen. Es ist vielmehr Chlorogensäure selbst als ein Didepsid: 3,4-Dioxycinnamoyl-Chinasäure $C_{16}H_{18}O_9 + \frac{1}{2}\ H_2O$ aufzufassen:

$$(HO)_2C_6H_3-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-\overset{O}{C}\cdot O\cdot C_6H_7(OH)_3\cdot COOH$$

Durch Aspergillus-Tannase wird Chlorogensäure hydrolysiert.

TUNMANN (4) wies in den Samen von Strychnos Nux vomica relativ große Mengen von Chlorogensäure nach.

Coffalsäure, $C_{34}H_{54}O_{15}$, die gleichfalls krystallisiert dargestellt wurde, spaltet mit Alkali Isovaleriansäure außer anderen nicht weiter angegebenen Stoffen ab.

Der Nachweis der Chlorogensäure beruht auf der Abspaltung von Kaffeesäure und gestaltet sich nach GORTER folgendermaßen. Nach einstündigem Kochen von 10 g der zerschnittenen Blätter mit 50 ccm Salzsäure 1:4 entsteht eine blaufluorescierende Flüssigkeit. Dieselbe wird nach Filtrieren mit 15 ccm Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit verdünntem Natriumbicarbonat und dann mit Wasser gewaschen. Wenn man nun die Ätherlösung, welche die aus der zersetzten Chlorogensäure stammende Kaffeesäure enthält, auf verdünnte Eisenchloridlösung schichtet, so beobachtet

1) FREUDENBERG, Ber. chem. Ges., *52*, 177 (1919). F. GRÜTTNER, Arch. Pharm., *236*, H. 4 (1898). — 2) K. GORTER, Bull. Dépt. Agr. Ind. Néerl., Nr. 15 (1907); (1911), p. 23; Lieb. Ann., *358*, 327 (1908); *379*, 110 (1910). Über „Kaffeegerbstoff" auch KEEGAN, Chem. News, *110*, 211 (1914); *113*, 85 (1916). — 3) FREUDENBERG, Ber. chem. Ges., *53*, 232 (1920). — 4) TUNMANN, Pharm. Post, *51*, 341 (1918). — Ferner für Araliaceen: VAN DER HAAR, Pharm. Weekbl., *57*, 194 (1920). — Andere Depside scheinen sich in Laubblättern zu finden: vgl. F. CZAPEK, Ber. bot. Ges., *38*, 246 (1920).

man Violettfärbung der wässerigen Schichte (1). Als GORTER 230 Pflanzenarten in dieser Weise prüfte, erhielt er in 98 Fällen ein positives Ergebnis. Regelmäßig scheint Chlorogensäure in den Familien der Araliaceen, Convolvulaceen, Boragaceen, Gesneraceen, Acanthaceen und Compositen aufzutreten, in manchen Familien wurde sie wieder nie gefunden (Leguminosae Meliaceae). An der Verläßlichkeit der GORTERschen Reaktion darf aber heute gezweifelt werden. Identisch mit Chlorogensäure ist nach GORTER (2) die aus Strychnossamen bekannte Igasursäure, ferner die Helianthsäure aus den Früchten von Helianthus annuus (3). Nach NIERENSTEIN (4) stimmt auch die Guaranagerbsäure aus Paullinia sorbilis mit Chlorogensäure überein. Reichlich kommt nach CHARAUX (5) Chlorogensäure in den unterirdischen Teilen der Orobanche rapum vor; auch der Milchsaft von Castilloa elastica und Ficus elastica enthält nach GORTER (6) Chlorogensäure. Nach eigenen Versuchen stimmt der Gerbstoff der Crassulaceen nicht mit Chlorogensäure überein. Schimmelpilze spalten aus Chlorogensäure nach GORTER Kaffeesäure ab. Keimende Samen bilden daraus Chinasäure.

Einen weiteren, bisher isoliert stehenden Typus würde die von KUNZ-KRAUSE (7) aus Galläpfeln erhaltene Cyclogallipharsäure vorstellen, $C_{20}H_{34}(OH) . COOH$, welche als cyclische Fettsäure, von einer der Cyclohexencarbonsäure ähnlichen Struktur aufzufassen ist. Sie enthält eine aromatische Gruppe und einen aliphatischen Teil.

Bei dem chemisch noch sehr unvollkommenen Ausbau der Lehre von den Gerbstoffen schien es mir am zweckmäßigsten, die einfacheren und besser gekannten Gerbstoffe an die Spitze unserer Betrachtung zu stellen und die wenig gekannten komplexen Gerbsäuren nur anhangsweise kurz darauf folgen zu lassen. Ein System der Gerbstoffe aufzustellen, ist noch nicht angezeigt. Häufig stellt man die einfach gebauten Vertreter, wie Gallussäure, Ellagsäure als Tannogene (KRAEMER), Urstoffe (DEKKER) an die Spitze. KUNZ-KRAUSE (8) versuchte außer der Einteilung in glucosidische und nichtglucosidische Gerbstoffe noch eine Anzahl chemischer Gruppen zu unterscheiden, wie aromatische Oxysäuren der Benzol- und Styrolreihe; Oxydations- und Kondensationsprodukte solcher Oxysäuren, Ketogerbsäuren Gerbsäuren mit Glucose- oder Phloroglucinrest, Glucotannoide und Phloroglucotannoide. Doch ist es in so zahlreichen Fällen unmöglich, natürliche Gerbstoffe in eine dieser Gruppen sicher einzureihen, daß sich bisher dieses System nicht einbürgern konnte. DEKKER (9) versucht eine weniger strenge Einteilung, indem er einerseits echte Gerbstoffe mit den Gruppen der Gallotannoide, Ellagtannoide und Eichenrindengerbstoffen, andererseits die unechten Gerbstoffe abscheidet. Bedeutende Schwierigkeiten bei der Untersuchung von Gerbstoffen entstehen dadurch, daß häufig Gemische verschiedener Anhydrierungsstufen, überdies aus verschiedenen Reihen, vorliegen und alle diese Stoffe leicht veränderlich, schwer trennbar und sehr oft von kolloidem Charakter sind. In dieser Richtung findet man in der

---

1) K. GORTER, Arch. Pharm., *247*, 184 (1909); Lieb. Ann., *379*, 110 (1911); Ann. Jard. Bot. Buitenzorg, *23*, I, p. 69 (1909). — 2) K. GORTER, Arch. Pharm., *247*, 197 (1909). — 3) GORTER, Ebenda, 436. — 4) M. NIERENSTEIN, Chem.-Ztg., *34*, 625 (1910). — 5) CH. CHARAUX, Journ. Pharm. et Chim. (7), *2*, 292 (1910). — 6) K. GORTER, Rec. trav. chim. Pays Bas, *31*, 281 (1912). — 7) H. KUNZ-KRAUSE, Pharm. Ztg., *42*, Nr. 90 (1897); Chem. Zentr. (1897), II, 1176; Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm. (1898), p. 424; Chem. Zentr. (1899), I, 559; Arch. Pharm., *245*, 28 (1907); *248*, 294 (1910); Ebenda, p. 398 u. 695. — 8) H. KUNZ-KRAUSE, Ebenda. *242*, 256 (1904); Journ. prakt. Chem., *69*, 385 (1904). — 9) J. DEKKER, Die Gerbstoffe, Berlin 1913, p. 393.

vergleichenden Untersuchung von FRIDOLIN (1) manche Belehrung. Auch sei auf die Studien über Bromderivate der Gerbsäuren von BÖTTINGER (2) hingewiesen.

Die in letzterer Zeit in der Technik verschiedentlich aufgetauchten künstlichen Gerbmaterialien haben chemisch mit natürlichen Gerbstoffen nicht das mindeste zu tun. Einer dieser Stoffe, das „Neradol" von STIASNY (3), besteht aus Kondensationsprodukten wasserlöslicher Form aus Phenol und Formaldehyd.

Von Moosen ist Dicranumgerbsäure bekannt, bei zahlreichen Arten in den Zellmembranen nachzuweisen (4).

Aus Farnen kennt man vor allem die Filixgerbsäure, aus dem Rhizom von Nephrodium Filix mas zuletzt von WOLLENWEBER (5) eingehend behandelt; sie gibt mit HCl auf einem Holzspan die bekannte Phloroglucinreaktion. Tannaspidsäure von MALIN (6) soll glucosidisch sein, sie ist neuerdings von REICH (7) untersucht. Gerbsäuren aus Aspidium athamanticum (Rhiz. Pannae) von HEFFTER (8) beschrieben.

Hemlockrindengerbsäure aus Tsuga canadensis, nach BÖTTINGER (9): $C_{20}H_{18}O_{10}$, homolog der Eichenrindengerbsäure. Sequojagerbsäure aus den Zapfen der Sequoja gigantea, nach HEYL (10) $C_{21}H_{20}O_{10}$.

Gerbstoff aus Hordeum, untersucht von SEYFFERT (11).

Weidengerbstoff: spaltet Hexose ab, liefert Brenzcatechin [VOTOČEK (12)]. Erlenholzgerbsäure aus Alnus glutinosa, glucosidisch, gibt Brenzcatechin: DREYKORN und REICHARDT (13). Erlenrindengerbstoff: STENHOUSE (14). Kastaniengerbstoff in allen Teilen des Baumes: ROCHLEDER, LUCA, NASS (15); nach ROCHLEDER stimmt die Gerbsäure aus den Nadeln von Abies pectinata damit vollständig überein. Gerbsäure aus Zuckerrübensaft: LIPPMANN (16), gibt in der Kalischmelze Protocatechusäure, mit Baryt behandelt Kaffeesäure (Chlorogensäure?). Gerbsäure aus dem Rhizom von Polygonum Bistorta: BJALOBRZESKI, BRODSKI (17): ein wasserlösliches Gallo-Phloroglucotannoid und ein wasserunlöslicher Gerbstoff. Man erhält durch fraktioniertes Aussalzen mit NaCl Fraktionen verschiedener Löslichkeit und verschiedener Zusammensetzung. Glucotannoide aus Rheumwurzel. GILSON (18) stellte zwei Glucotannoide daraus her: Glucogallin $C_{13}H_{16}O_{10}$, krystallisiert, wird durch Gelatine oder Eiweiß nicht gefällt, ist nach E. FISCHER identisch mit 1-Monogalloyl-d-Glucose, ver-

---

1) A. FRIDOLIN, Dissert. Dorpat 1884; Sitz.ber. Dorpater Naturforsch. Ges. (1884), p. 131. — 2) C. BÖTTINGER, Ber. chem. Ges., *17*, 1123 (1884). — 3) E. STIASNY, Collegium (1913), p. 142; Journ. Soc. Chem. Ind., *32*, 775 (1913). G. GRASSER, Collegium (1913), p. 413. MOORE, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 450 (1914). — 4) F. CZAPEK, Flora, *86*, 365 (1899). — 5) W. WOLLENWEBER, Arch. Pharm., *244*, 466 (1906). — 6) MALIN, Lieb. Ann., *143*, 276 (1867). — 7) R. REICH, Arch. Pharm., *238*, 648 (1900). — 8) HEFFTER, Chem. Zentr. (1897), I, 660. — 9) BÖTTINGER, Ber. chem. Ges., *17*, 1041 (1884). MANNING u. NIERENSTEIN, Journ. Chem. Soc., *115*, 662 (1919). — 10) HEYL, Pharm. Zentr.Halle, *42*, Nr. 25 (1901). Coniferenrinden: BENSON u. THOMPSON, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 915 (1915); *9*, 1096 (1917). — 11) H. SEYFFERT, Woch.sch. Brau., *21*, 483 (1904). — 12) E. VOTOČEK u. J. KÖHLER, Österr. Chem.-Ztg., *17*, 234 (1914). — 13) DREYKORN u. REICHARDT, Dingl. Polytechn. Journ., *195*, 157 (1870). — 14) STENHOUSE, Chem. Zentr. (1843), p. 48. Alnustannin ferner bei KEEGAN, Chem. News, *112*, 295 (1915). — 15) ROCHLEDER, Journ. prakt. Chem., *100*, 346 (1867). S. DE LUCA, Ber. chem. Ges,. *14*, 2251 (1881). P. NASS, Just (1884), I, 143. L. POLLAK, Collegium 1915, p. 435. — 16) v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., *31*, 674 (1898). — 17) BJALBRZESKI, Just (1900), II, 6. BRODSKI, Biochem. Zentr. (1903), Ref. Nr. 532. — 18) E. GILSON, Compt. rend., *136*, 385 (1903); Bull. Acad. Roy. Méd. de Belg., 27. Dec. 1902.

dünnte H_2SO_4 spaltet es in Gallussäure und d-Glucose. Tetrarin, $C_{32}H_{32}O_{12}$, krystallisierbar, wird durch verdünnte Säure gespalten in d-Glucose, Gallussäure, Zimtsäure und Rheosmin. Das letztere, $C_{10}H_{12}O_2$, ist ein Aldehyd; außerdem, wie schon erwähnt, enthält Rheum Catechin. Die Nymphaeagerbsäuren: FRIDOLIN (1). Perseagerbsäure aus Rinde von Persea Lingua Nees, $C_{17}H_{17}O_9$, nach ARATA (2), gibt bei der trockenen Destillation Brenzcatechin. Desgleichen der Gerbstoff aus Alcornocorinde von der Wurzel der Leguminose Bowdichia virgiloides H. u. B. HARTWICH (3). Sorbitannsäure aus den Früchten von Sorbus aucuparia, VINCENT und DELACHANAL (4), steht dem Kaffeegerbstoff nahe. Ratanhiagerbsäure aus Krameria triandra, $C_{20}H_{20}O_9$, grüne Eisenreaktion, gibt bei der trockenen Destillation Brenzcatechin, in der Kalischmelze Phloroglucin und Protocatechusäure. Ratanhiarot soll sein $C_{20}H_{18}O_8$: RAABE (5). Tormentillgerbsäure aus Potentilla erecta. Bablahgerbsäure von Acacia arabica: WILBUSZEWITCZ (6), gibt in der Kalischmelze Protocatechusäure. Robinia Pseudacacia: Rinde enthält nur Protocatechugerbstoffe, das Kernholz auch Pyrogallolgerbstoff: MOELLER (7). Cocagerbsäure $C_{17}H_{22}O_{10}$: WARDEN (8). Weingerbsäure, Oenotannin, gibt eine grüne Eisenreaktion, reduziert $AgNO_3$: GAUTIER (9). Mangrovegerbsäure, in der lufttrockenen Borke von Rhizophora Mangle bis 24%. Eisengrünend, angeblich identisch mit der Gerbsäure aus Aesculus und Tormentilla: TRIMBLE, BUSSE (10). Gerbsäure der Jutebastfasern. Nach BEVAN und CROSS (11) steht der aromatische Bestandteil der Jutefaser den Gerbstoffen nahe; in der Kalischmelze entsteht daraus Phloroglucin und Protocatechusäure. Die Paullinitannsäure aus Guarana (Paullinia sorbilis): GREENE (12), ist mit Chlorogensäure identisch. Gerbsäure der Mangiferafrucht: AVEQUIN (13). Quebrachogerbstoff, wahrscheinlich nicht glucosidisch, soll dem Chinagerbstoff nahestehen, liefert bei der Reduktion Anthracen (14), Zusammensetzung $C_{41}H_{44}O_{19}(OCH_3)_2$, stammt aus dem Holze der Anacardiacee Quebrachia Lorentzii Gris. Der Birnengerbstoff aus der Frucht von Pirus communis, nach KELHOFER (15) der Kinogerbsäure nahestehend, hochmolekular, wenigstens 1500 Molekulargewicht, gibt in der Kalischmelze Phloroglucin und Protocatechusäure, bei der trockenen Destillation fast ausschließlich Brenzcatechin. Das Mallettotannin aus der Rinde von Eucalyptus occidentalis Endl., nach DEKKER (16) $C_{19}H_{20}O_3$, Mallettorot beim Kochen mit HCl liefernd $C_{57}H_{50}O_{22}$, verdreifacht zu nehmen weniger $5\,H_2O$, gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub Gallussäure und Phloroglucin, bei der trockenen Destillation Pyrogallol.

---

1) A. FRIDOLIN, Dissert. Dorpat 1884. — 2) ARATA, Ber. chem. Ges., *14*, 2251 (1881). — 3) C. HARTWICH u. DÜNNENBERGER, Arch. Pharm., *238*, 341 (1900). — 4) VINCENT u. DELACHANAL, Chem. Zentr. (1887), p. 633. — 5) A. RAABE, Just (1881), I, 118. — 6) WILBUSZEWITCZ, Ber. chem. Ges., *19*, 349 (1886). Acacia pycnantha: COOMBS, ALCOCK u. STELLING, Journ. Soc. Chem. Ind., *36*, 188 (1917). — 7) W. MOELLER, Collegium 1918, p. 191. — 8) C. J. WARDEN, Chem. News, *58*, 249 (1888). — 9) A. GAUTIER, Bull. Soc. Chim., *27*, 496 (1877). — 10) H. TRIMBLE, Contrib. Bot. Labor. Univ. Pennsylv., *1*, 50 (1892). W. BUSSE, Arb. Kaiserl. Ges. amt, *15*, 177 (1899). COOMBS, ALCOCK u. STELLING, l. c. — 11) BEVAN u. CROSS, Chem. News, *44*, 64 (1881). — 12) GREENE, Amer. Journ. Pharm. (4), *7*, 388 (1877). — 13) AVEQUIN, Ann. Chim. et Phys. (2), *47*, 20 (1831). — 14) M. NIERENSTEIN, Collegium (1906), p. 141; Ber. chem. Ges., *40*, 4575 (1907). E. STRAUSS u. B. GSCHWENDNER, Ztsch. angew. Chem., *19*, 1121 (1906). E. C. KLIPSTEIN, Journ. Soc. Chim. Ind., *28*, 408 (1909); Nachweis: L. POLLAK, Collegium (1912), p. 234. Quebrachogerbstoff aus dem Holze von Schinopsis Balansae Engl.: M. NIERENSTEIN, Chem. Zentr. (1905), I, 936. — 15) W. KELHOFER, Landw. Jahrb. d. Schweiz (1908), p. 343. Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *47*, 433 (1909). P. HUBER, Ebenda. — 16) J. DEKKER, Arch. Néerland. Sci. ex. (2), *14*, 50 (1909).

Gerbsäuren der Fruchtschalen von Punica Granatum angeblich glucosidisch (**1**). Hederagerbsäure: POSSELT (**2**). Gerbstoffe der Fruchtschalen von Vitis vinifera: GIRARD und LINDET (**3**). Leditannsäure aus den Blättern von Ledum palustre: WILLIGK (**4**). Rhodotannsäure aus Rhododendron ferrugineum: R. SCHWARZ (**5**). Callutannsäure aus Calluna vulgaris: ROCHLEDER (**6**). Gentianagerbsäure aus Gent. Burseri: VILLE (**7**). Eine glucosidische Gerbsäure in den Blättern von Lawsonia inermis: RIJN (**8**). Tabakgerbsäure soll mit Kaffeesäure (Chlorogensäure? verwandt sein: SAVERY (**9**). Rubitannsäure, in den Blättern von Rubia tinctorum: WILLIGK (**10**). Galitannsäure in Galium verum und Aparine: SCHWARZ (**11**). Aspertannsäure aus Asperula odorata: R. SCHWARZ (**12**).

Chinagerbsäure der Chinarinden, SCHWARZ, HLASIWETZ, KUHL (**13**), soll glucosidisch sein und bei der Spaltung Chinarot und Zucker liefern. Bei der trockenen Destillation entsteht Brenzcatechin. Nach BEITTER (**14**) gibt diese Gerbsäure, ebenso die Guaranagerbsäure (Chlorogensäure), die Digitalinreaktion mit eisenhaltiger H_2SO_4 nach KELLER-KILIANI.

Chinovagerbsäure ist die Gerbsäure aus China nova: $C_{24}H_{18}O_8$ HLASIWETZ (**15**). Helianthsäure nach LUDWIG und KROMEYER (**16**) aus den Früchten von Helianthus annuus ist mit Chlorogensäure identisch.

Die „Gerbstoffreaktionen"; Bemerkungen über den Begriff „Gerbstoff" in der Botanik.

Die Bevorzugung der leicht anzustellenden mikrochemischen Farbenreaktionen seitens der Botaniker anatomischer Richtung hat es mit sich gebracht, daß der Begriff der „Gerbstoffe" in der Botanik ein viel zu weiter und unbestimmter geworden ist. Gewöhnlich wurde sogar nur nach dem Ausfall der Eisenprobe klassifiziert; es braucht nicht erst erwähnt zu werden, daß Stoffe wie Eugenol, Vanillin, Homogentisinsäure, aber selbst Morphin, auf diesem Wege von „Gerbstoffen" nicht unterschieden werden können. Ausführlicher ist auf diese Kritik REINITZER (**17**) eingegangen, welcher vorschlug, die Benennung „Gerbstoffe" in der chemischen Physiologie zu vermeiden und als solche nur jene Substanzen zusammenzufassen, welche tatsächlich zum Gerben benutzt werden.

Immerhin kann man die üblichen mikrochemischen Proben (**18**) mit der nötigen Reserve und Kritik ganz wohl zum Aufsuchen der als „Gerbsäuren" zusammengefaßten Phenolsäurederivate benutzen, zumal wenn die chemische Analyse des Materials Hand in Hand mit der mikrochemischen Untersuchung angestellt wird. Statt der gewöhnlichen wässerigen Eisen-

---

1) RIJN, Die Glykoside (1900), p. 327. — **2**) POSSELT, zit. bei HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, p. 969. — **3**) A. GIRARD u. LINDET, Bull. Soc. Chim. (3), *19*, 583 (1898). — **4**) E. WILLIGK, Lieb. Ann., *84*, 363 (1852). — **5**) R. SCHWARZ, Ebenda, p. 361 (1852). — **6**) ROCHLEDER, Ebenda, 354 (1852). — **7**) VILLE, Just (1877), p. 631). — **8**) VAN RIJN, l. c., p. 326. — **9**) T. J. SAVERY, Journ. Chem. Soc. (1884), I. — **10**) WILLIGK, Lieb. Ann., *82*, 339 (1852). — **11**) SCHWARZ, Ebenda, *83*, 57 (1852). — **12**) SCHWARZ, Ebenda, *80*, 333 (1851). VIELGUTH, Vierteljahrsschr. prakt. Pharm., *5*, 193. — **13**) R. SCHWARZ, Lieb. Ann., *80*, 330 (1851). HLASIWETZ, Ebenda, *79*, 129 (1851). H. KÜHL, Just (1902), II, 34. Über einen dunkelgrünen Begleitfarbstoff „Tschirchin" von GLÜCKSMANN, Pharm. Presse 1916, Nr. 51. — **14**) BEITTER, Arch. Pharm., *235*, H. 2 (1897). — **15**) HLASIWETZ, Lieb. Ann., *79*, 130 (1851). — **16**) LUDWIG u. KROMEYER, Arch. Pharm. (2), *99*, 1 u. 285. — **17**) F. REINITZER, Ber. bot. Ges., *7*, 187 (1889). Auch H. THOMS, Ber. pharm. Ges. (1905), H. 8, p. 303. — **18**) Übersicht bei O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie, Berlin 1913, p. 251. H. MOLISCH, Mikrochemie der Pflanze, Jena 1913, p. 154.

chloridlösung verwendet MOELLER (1) $FeCl_3$ in wasserfreiem Äther gelöst, oder auch Liquor ferri acetici, oder citronensaures Eisenoxydammoniak. MOLL (2) legt die Organstückchen zunächst 8—10 Tage in konzentrierte Kupferacetatlösung ein, und behandelt sodann mit Eisenacetat. LOEW und BOKORNY (3) brachten Algen zum Gerbstoffnachweis für 12—24 Stunden in kaltbereitete konzentrierte Eisenvitriollösung. Die rotbraune Fällung der Gerbsäuren mit Kaliumbichromat wendete SANIO (4) zuerst an. Meist haben die Gerbsäuren auch stark reduzierende Eigenschaften, was schon DÖBEREINER (5) hinsichtlich Ag- und Hg-Salzen beobachtete. Auch Osmiumsäure wird reduziert: DUFOUR, STADLER (6). GARDINER (7) empfahl Ammoniummolybdat in konzentriertem Chlorammonium gelöst als Gerbstoffreagens: mit Gerbsäuren entsteht ein gelber Niederschlag. Natriumwolframat mit Natriumacetat gemischt liefert eine braune oder gelbe Fällung: BRAEMER (8). CAVAZZA (9) verwendet Thalliumcarbonat und Uranylnitrat zum mikrochemischen Gerbstoffnachweis. Vanadinchlorid erzeugt intensive indigoblaue Färbung. FEHLINGS Lösung wird von vielen, aber nicht von allen Gerbsäuren stark reduziert; darüber sind die Angaben von LIDFORSS (10) zu vergleichen.

Da es sich häufig um Pyrogallol- und Gallussäurederivate handelt, so ist die NASSEsche Jodreaktion in vielen Fällen brauchbar (vgl. S. 452). Gallussäure und Tannin geben mit verdünnter Jodjodkaliumlösung und etwas Alkali eine rotviolette Farbennuance (11); Überschuß von Jod ist erforderlich, Säuregegenwart stört. Verschiedene Färbungen treten mit Alkalien, Metallbasen ein (12). Mit Schwefelammonium geben Gerbsäurelösungen oft gelbe, rote oder braune Färbungen: EITNER und MEERKATZ (13). NESSLERS Reagens gibt mit vielen aromatischen Stoffen Farbenreaktionen, auch mit Gerbsäuren braune Niederschläge: MOORE (14). Mit Phenylhydrazin in alkalischer Lösung gibt Tannin nach BÖTTINGER (15) grünblaue Färbung, nicht aber Gallussäure und Pyrogallol. Tannoide geben auch, wie BRISSEMORET (16) zeigte, mit dem KILIANIschen Digitalinreagens, Ferrosulfathaltiger Schwefelsäure häufig gelbe und rote Färbungen beim Schichten, die zur Diagnose bestimmter Gerbstoffe herangezogen wurden. Derselbe Autor verwendete das BRISSEMORET-DERRIENsche Glyoxylreagens: reduzierte Oxalsäure und Eisessig, zur Erzeugung verschiedener Farbenreaktionen bei Gerbstoffen (17). Kochen mit Formol-HCl fällt nach STIASNY (18) Protocatechugerbstoffe vollständig, nicht aber die Pyrogallolgerbstoffe, oder nur bei Gegenwart von Tannin oder Gallussäure.

---

1) H. MOELLER, Ber. bot. Ges., *6*, p. LXIX (1888). — 2) J. W. MOLL, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *3*, 363 (1885); Just (1884), I, 84. — 3) LOEW u. BOKORNY, Bot. Zentr., *39*, 370 (1889). Vgl. auch NICKEL, Farbenreakt. d. Kohlenstoffverbindungen, 2. Aufl. (1890), p. 66. — 4) SANIO, Bot. Ztg. (1863), p. 17. WESTERMAIER u. WAGNER, Dissert. Göttingen (1887). NICKEL, l. c., p. 73. — 5) DÖBEREINER, Schweigg. Journ., *35*, 114 (1822). — 6) J. DUFOUR, Just (1886), I, p. 7. S. STADLER, Ebenda. — 7) W, GARDINER, Proc. Cambridge Phil. Soc. (1884), p. 588. — 8) L. BRAEMER, Bull. Soc. hist. nat. Toulouse (1889); Bot. Zentr., *38*, 820 (1889). — 9) L. E. CAVAZZA, ref. Chem. Zentr., 1908, I, p. 1648. — 10) LIDFORSS, Bot. Zentr., *59*, 281 (1894). — 11) O. SCHEWKET, Biochem. Ztsch., *52*, 271 (1913). C. TH. MÖRNER, Pharm. Zentr.Halle, *56*, 13 (1915). Über Anwendung von Jodjodkali ferner A. SPERLICH, Sitz.ber. Wien. Ak., I, *126*, 104 (1917); Ber. bot. Ges., *35*, 69 (1917). — 12) Vgl. SCHEWKET, Biochem. Ztschr., *54*, 277, 282, 285 (1913). B. KOHNSTEIN, Collegium (1913), p. 645. — 13) EITNER u. MEERKATZ, Just (1886), II, 287. M. PHILIP, Collegium (1909), p. 249. — 14) SP. MOORE, Journ. Roy. Microsc. Soc., *10*, 533 (1890); Journ. Linn. Soc., *27*, 527 (1891). — 15) C. BÖTTINGER, Lieb. Ann., *256*, 341 (1890). — 16) A. BRISSEMORET, Bull. Soc. Chim. (4), *1*, 474 (1907). — 17) A. BRISSEMORET, Bull. Sci. Pharm., *14*, 504 (1907). — 18) E. STIASNY, Col-

Violette Farbenreaktion kann auch schon allein mit konzentrierter H_2SO_4 erfolgen, wenn Aldehyde bzw. Phenole gleichzeitig zugegen sind (1). Tanninlösung mit Silbernitrat und Salpetersäure versetzt scheidet Silbercyanid aus (2). Braune Fällung erzielt man bei Gerbstoffen mit Amylnitrit oder Äthylnitrit in 20%iger alkoholischer Lösung, was von VINSON (3) bei der Fixierung des Gerbstoffes zu mikroskopischer Feststellung benutzt wurde. Strychnin ist ein sehr empfindliches Gerbstofffällungsmittel (4).

Alkalicarbonate, Ammoniak, organische Basen fällen Gerbsäuren häufig in den Zellen selbst aus: WATSON, J. AF KLERCKER (5); es entstehen feine bis gröbere Tropfen oder stäbchenförmige Ausscheidungen. Auch die Coffeinfällung in Spirogyrazellen, den Zellen von Crassulaceen und anderen Pflanzen, die Proteosomen, „aktives Albumin" von O. LOEW und BOKORNY (6) zählen hierher. Wenn auch in diesen Niederschlägen andere Stoffe mitgerissen werden, so bilden Gerbstoffe die Hauptmasse dieser intravitalen reversiblen Fällungen (7) und man kann ganz ähnliche Niederschläge im Reagierglas mit Tannin und Coffein erhalten.

Gallussäure wird durch die genannten Reagentien nicht gefällt. Ferner vermögen Methylenblau, Neutralrot und andere Farbstoffe intracelluläre Gerbsäureniederschläge hervorzurufen: PFEFFER (8). WAAGE (9) fand, daß auch Phloroglucin durch Methylenblau niedergeschlagen wird. Bei PFEFFER sind ferner wichtige Angaben über die Gerbstoffällung durch Ammoniumcarbonat, das „Aggregationsphänomen" von CH. DARWIN, zu finden. Antipyrin fällt Gerbstoffe gleichfalls (10). Schließlich läßt sich auch Gerbstoff durch Agglutination roter Blutzellen auf biologischem Wege nachweisen (11).

Quantitative Gerbstoffbestimmung.

Für exakte physiologische Untersuchungen ist eine allgemein brauchbare Bestimmungsmethode der Gerbsäuren kaum vorhanden. Man war vor allem bemüht, Methoden ausfindig zu machen, welche der technisch-chemischen Praxis genügen, doch ist vielleicht selbst dieses Ziel noch nicht ganz erreicht. Die ältesten Methoden bedienten sich der Ausfällung der Gerbsäuren durch verdünnte Gelatinelösung: DAVY, MEUNIER und WARINGTON, G. MÜLLER; andere der Absorption der Gerbstoffe durch frische enthaarte Tierhaut: BELL-STEPHENS, HAMMER, MUNTZ und RAMSPACHER (12); weitere Methoden der Ausfällung durch Schwermetallsalze: BOUSSINGAULT (13),

---

legium (1908), p. 419. M. PHILIP, Ebenda (1909), p. 249. F. JEAN u. C. FRABOT, Bull. Soc. Chim. (4), *1*, 745 (1907). STIASNY, Collegium (1912), p. 483; (1914), p. 76.

1) W. KELHOFER, Landw. Jahrb. d. Schweiz (1905), p. 49. — 2) R. DOURIS u. A. WIRTH, Bull. Sci. Pharm., *19*, 403 (1912). — 3) A. E. VINSON, Bot. Gaz., *49*, 222 (1910). — 4) S. R. TROTMAN u. J. E. HACKFORD, Journ. Chem. Soc. Ind., *24*, 1096 (1905). — Über verschiedene Gerbstoffreaktionen ferner E. STIASNY u. C. D. WILKINSON, Collegium (1911), p. 318; Ebenda (1912), p. 483. M. NIERENSTEIN, Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *6*, 146 (1912). — 5) W. WATSON, Pharm. Journ. (3), *9*, 46 (1878). J. AF KLERCKER, Gerbstoffvakuolen (1888), p. 42. — 6) O. LOEW u. TH. BOKORNY, Flora, *102*, 113 (1911). TH. BOKORNY, Pflüg. Arch., *137*, 470 (1910) u. frühere Publikationen dieser Autoren. Über die Färbung von Proteosomen: O. LOEW, Flora, *109*, p. 61 u. 67 (1916). — 7) F. CZAPEK, Ber. bot. Ges., *28*, 147 (1910). C. VAN WISSELINGH, Kgl. Akad. Wet. Amsterdam (1910), p. 685; Pharm. Journ., *91*, 571 (1913). — 8) W. PFEFFER, Unters. bot. Inst. Tübingen, *2*, 231 (1886). — 9) TH. WAAGE, Chem. Zentr. (1890), II, 1030. — 10) E. CROUZEL, Ebenda (1902), II, 1347. — 11) Vgl. R. KOBERT, Ber. dtsch. pharm. Ges., *24*, 470 (1914); Collegium 1916, p. 164. — 12) MUNTZ u. RAMSPACHER, Ann. Chim. et Phys. (1875), p. 86. — 13) BOUSSINGAULT, Agronomie, *6*, 141 (1878). FLECK, Wagners Jahresber. techn. Chem. (1860), p. 531. EDER, Dinglers polytechn. Journ., *229*, 81 (1878).

endlich der Oxydation durch $KMnO_4$ in saurer oder alkalischer Lösung: LÖWENTHAL, POUCHET (1). JEAN (2) wendete die Jodabsorption der Gerbsäuren zur Bestimmung an.

Als die brauchbarste Methode gilt die von LÖWENTHAL (3) begründete Methode, den Wert der gerbstoffhaltigen Lösung für Kaliumpermanganat vor und nach Ausfällung der Gerbstoffe durch Leimlösung oder Hautpulver zu bestimmen (bei Gegenwart von Indigkarmin) und aus der Differenz auf den Gerbstoffgehalt zu schließen; freilich werden andere oxydable Stoffe mit als Gerbstoff bestimmt. In der Praxis begnügt man sich mit der Ermittlung der Trockenrückstände des wässerigen Extraktes der Gerbmaterialien vor und nach Behandlung mit Hautpulver (4). Die Beschreibung der Methode von LÖWENTHAL mit den Vereinfachungen, welche HAMMER eingeführt hat, findet sich in den analytischen Handbüchern. Man kann den Gerbstoffgehalt annähernd auch aus der Dichtendifferenz vor und nach der Hautpulverbehandlung ermitteln (5), oder aber die angewendeten Hautstücke vor und nach der Absorption wägen (6). Es ist nötig, bei Verwendung von Hautpulver die Absorption unter Anwendung einer Schüttelmaschine vorzunehmen. Ein Nachteil dieser Methode ist darin gelegen, daß nicht alle Hautpulverpräparate gleich geeignet sind. Verschieden starkes Chromieren (7) gestattet Abstufungen der absorptiven Wirkungsstärke. SCHMITZ-DUMONT (8) erreichte gute Erfolge mit Formalingelatine an Stelle von Hautpulver. Die Extraktstoffe der Haut sind vor der Benutzung des Pulvers sorgfältig auszuwaschen. Hautpulver absorbiert ebenso wie die Gerbstoffe alle mehrwertigen Phenole und deren Derivate (9). Sind Pflanzensäuren vorhanden, so ist das Hautpulver mit Chromsulfat oder Chromalaun zu behandeln (10). Nach COUNCLER und SCHRÖDER (11) reduzieren 34,36 Teile Tannin so viel $KMnO_4$ wie 63 Teile reiner Oxalsäure.

Das Verfahren von NEUBAUER (12), in welchem die Gerbsäuren durch Tierkohle absorbiert werden und der Titer des Extraktes für $KMnO_4$ vor und nach der Extraktion bestimmt wird, ist ungenauer als das Hautpulververfahren. Gute Erfolge erzielt man hingegen durch Verwendung von „gewachsener Tonerde" nach WISLICENUS (13), d. h. mit Tonerde, wie sie aus metallischem Aluminium in Kontakt mit Quecksilber entsteht. Gewöhnliche Tonerde hat nicht diese starke Wirkung als Adsorbens.

---

1) LÖWENTHAL, Ztsch. analyt. Chem., *16*, 33 u. 201 (1877). POUCHET, Monit. Sci. (3), *6*, 1130 (1876). — 2) F. JEAN, Bull. Soc. Chim., *25*, 511 (1876); Chem. Zentr. (1900), I, 1107. MUSSET, Pharm. Zentr.Halle, *25*, 179 (1884). Zur Orientierung über Gerbstoffbestimmung: H. THOMS, Ber. pharm. Ges., *15*, 303 (1905). M. NIERENSTEIN, Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *6*, 146 (1912); *8*, 259 (1915). FREUDENBERG, Chemie d. natürl. Gerbstoffe, Berlin 1920, p 31. — 3) LÖWENTHAL, l. c., *20*, 91 (1881). SIMAND, Dinglers polytechn. Journ., *251*, 471 (1884). NÖTZLI, Ebenda (1886). PROCTER, Ber. chem. Ges., *19* (1886). GANTTER, Chem. Zentr. (1889), II, 945. PROCTER, Ebenda (1894), II, 187. — 4) Vgl. Ztsch. analyt. Chem., *28*, 111 (1889). A. FERNAU, Pharm. Post, *39*, 37 (1906). H. R. PROCTER u. H. G. BENNETT, Journ. Soc. Chem. Ind., *25*, 1203 (1906); *26*, 79 (1907). — 5) H. DIEUDONNÉ, Chem. Zentr. (1886), p. 843. — 6) G. HERRENSCHMIDT, Collegium (1907), p. 67. — 7) Schüttelverfahren mit basischem Chromchlorid: H. G. BENNETT, Journ. Soc. Chem. Ind., *33*, 1182 (1914), — 8) SCHMITZ-DUMONT, Chem. Zentr. (1897), II, 394. Über Hautpulverbereitung auch BARTEL, Ebenda (1893), I, 236. — 9) PROCTER u. BLOCKEY, Ebenda (1903), II, 153. — 10) SCHULTZE, Dinglers polytechn. Journ., *182*, 155. E. JOHANSON, Pharm. Ztsch. f. Rußland (1883), p. 577. — 11) C. COUNCLER u. SCHRÖDER, Ber. chem. Ges., *15*, 1373 (1882). Der Titer der Chamäleonlösung ist auf Eisen oder Oxalsäure, nicht auf Tannin zu stellen: ULBRICHT, Ber. chem. Ges., *18*, 1116 (1885). — 12) NEUBAUER, Ztsch. analyt. Chem., *10*, 1 (1871). — 13) H. WISLICENUS, Ztsch. angew. Chem., *17*, 801 (1904); Verhandl. Naturf.Ges. (1904), II, *1*, 120; Collegium (1907), p. 56.

Direkte Fällung der Gerbstoffe durch Formol hat FRANKE (1) zur Gerbstoffanalyse herangezogen. Nach SMITH (2) ist Cinchoninsulfat ein geeignetes Fällungsmittel in der Gerbstoffanalyse. Auch das Doppelsalz von Zinkacetat und Natriumacetat kann als Fällungsmittel gut zu gebrauchen sein (3). Eine bestimmt zusammengesetzte Mischung von neutralem Bleiacetat und Essigsäure soll nach MANEA (4) aus Gerbmaterialien nur Gallusgerbsäure fällen.

Die Aufnahme von Jod läßt sich gleichfalls zur Gerbstoffbestimmung heranziehen, doch hat man zu beachten, daß auf die adsorbierte Jodmenge die Zeitdauer der Einwirkung nicht ohne Einfluß ist (5).

Auch colorimetrische Verfahren hat man ausgearbeitet. Die Eisenreaktion wurde von DURIEN und JEAN (6) verwendet. Das Färbungsvermögen bei Gerbstoffen nach PAESSLER zur Bestimmung heranzuziehen, ist nach NIERENSTEIN (7) nicht unbedingt geeignet. Zur Anwendung der FEHLINGschen Lösung für die Gerbstoffbestimmung hat SONNENSCHEIN (8) festgestellt, daß 1 g CuO 0,4126 g Tannin und 0,4245 g Traubenzucker entspricht. Ob das von FELDMANN (9) angegebene Verfahren Tanninlösung in Gegenwart von Indigolösung und Schwefelsäure mit Chlorkalk zu titrieren, Vorteile besitzt, ist mir aus eigener Erfahrung nicht bekannt. Möglicherweise werden sich Verbesserungen der vorhandenen Methoden für exaktwissenschaftliche Zwecke noch durch passende Wahl der Extraktionsmittel: Aceton: TRIMBLE und PEACOCK (10), erreichen lassen. Als Extraktionsvorrichtung benutzt man in der Praxis derzeit meist den „PROCTERschen Trichter", dessen Beschreibung in den einschlägigen analytischen Werken zu finden ist.

Nach VAUBEL (11) kann man die Sauerstoffaufnahme in alkalischen Gerbstofflösungen mit gutem Erfolge zur quantitativen Bestimmung verwenden. Zur polarimetrischen Bestimmung lassen sich (rechtsdrehende) Alkaloidsalze, die mit Gerbstoffen Niederschläge geben, wie Cinchoninsulfat, gebrauchen (12).

Daß die Pentosenbestimmung in Gerbmaterial durch Phloroglucinabspaltung aus Gerbstoffen beträchtliche Ungenauigkeiten verursachen kann, sei nur nebenbei erwähnt (13). In Hinblick auf die Gerbstoffbestimmung ist wohl in jedem einzelnen Falle eine möglichst eingehende Untersuchung des zu verarbeitenden Materiales auf Säuren, Eiweiß, Zucker, aromatische Bestandteile vorauszuschicken, ehe man die derzeit von der Gerbstoffchemie gelieferten Methoden zu physiologischen Zwecken verwenden kann. Reiche Belehrung über die Methoden findet man in dem mehrfach zitierten

---

1) H. FRANKE, Pharm. Zentr.Halle, *47*, 599 (1906). — 2) H. L. SMITH, The Analyst, *38*, 312 (1913). — 3) R. LEPETIT, Collegium (1910), p. 375. — 4) A. MANEA, Chem. Zentr. (1906), I, 406. Wolframat-Zahl: A. T. HOUGH, Journ. Soc. Chem. Ind., *33*, 847 (1914). — 5) Jodierungsverfahren: BOUDET, Bull. Soc. Chim. (3), *35*, 760 (1906). H. CORNIMBOEUF, Ann. Chim. anal. appl., *12*, 395 (1907). GARDNER u. HODGSON, Pharm. Post, *47*, 543 (1909). — 6) DURIEN, Arch. Pharm., *22*, 323 (1884). JEAN, Bull. Soc. Chim. (1885); *44*, 183. HINSDALE, Ztsch. analyt. Chem., *30*, 365 (1891). — 7) M. NIERENSTEIN, Chem.-Ztg., *30*, 1101 (1906). — 8) A. SONNENSCHEIN, Dinglers polytechn. Journ., *256*, 555 (1885). Kupfermethode: GAWALOWSKI, Ztsch. analyt. Chem., *54*, 403 (1915). DOTT, Journ. Soc. Chem. Ind., *34*, 1124 (1915). — 9) P. FELDMANN, Pharm.-Ztg., *48*, 255 (1903). — 10) TRIMBLE u. PEACOCK, Chem. Zentr. (1893), II, 1003. Äthylacetat: J. R. BLOCKEY, Collegium (1913), p. 634. — 11) W. VAUBEL u. O. SCHEUER, Ztsch. angew. Chem., *13*, 2130 (1906). — 12) A. W. HOPPENSTEDT, Collegium (1907), p. 279. — 13) W. KELHOFER, Landw. Jahrb. d. Schweiz (1905), p. 49. J. L. VAN GIJN u. H. VAN DER WAERDEN, Collegium (1913), p. 639.

Buche von DEKKER, wo mehr als 80 verschiedene Methoden dargelegt und kritisiert sind.

Gerbstoffe bei Algen.

Bei den bis jetzt vorliegenden Angaben über gerbstoffartige Verbindungen bei Algen läßt es sich schwer angeben, ob die vorkommenden Substanzen ebenso wie bei Phanerogamen kompliziert aufgebaute Gerbsäuren darstellen, oder Depside, oder aber mehrwertige Phenole sind, wie Phloroglucin. Eingehende analytische Studien fehlen, und man ist ausschließlich auf die unsichere Deutung mikrochemischer Reaktionen angewiesen.

Von vorliegenden Tatsachen seien hier die Beobachtungen von LOEW und BOKORNY (**1**) über Vorkommen von silberreduzierenden Substanzen im Protoplasma lebender Algenzellen (Ursache dieser Reaktion ungewiß), ferner über die Bläuung des Plasmas von Spirogyra durch Eisenvitriol angeführt. SCHNETZLER (**2**) erhielt Blaufärbung mit $FeSO_4$ und Niederschlagsbildung auch im Alkoholextrakte aus verschiedenen Süßwasseralgen. Nach WILDEMAN (**3**) sind Zygnemen und Mesocarpeen besonders gerbstoffreich, während die Cladophoreen, Conferven, Vaucherien u. a. keinen „Gerbstoff" nachweisen ließen. Nach OVERTON (**4**) enthalten auch die Stachelkugeln im Zellinhalte der Characeen in der Mehrzahl Gerbstoff. BERTHOLD (**5**) machte darauf aufmerksam, daß die inneren Plasmaschichten bei Zygnema und Mesocarpus von zahlreichen kleinen Gerbstoffvakuolen erfüllt sind. Ferner zeigen die als Fucosanblasen bezeichneten stark lichtbrechenden Tropfen in der Umgebung des Zellkerns bei Braunalgen Gerbstoffreaktionen. Sie wurden einst von CRATO (**6**) als „Physoden" beschrieben. Nach ihren Reaktionen sind sie reich an Phloroglucin oder Phloroglucotannoiden. HUNGER (**7**) äußerte sich dahin, daß diese Gebilde, die HANSTEEN (**8**) später „Fucosankörnchen" nannte, vielleicht Phloroglucotannoide enthalten. KYLIN (**9**) bestätigte diese Auffassung, wies nach, daß hier wahrscheinlich keine Glucoside vorliegen, und machte es wahrscheinlich, daß das früher sogenannte „Phycophaein" nur ein postmortal entstehendes Oxydationsprodukt dieser gerbstoffartigen Verbindungen darstellt.

Verschiedene Autoren, wie WILDEMAN, sehen die gerbstoffartigen Substanzen der Algen als Materialien an, welche im Stoffwechsel wieder Verwendung finden. Derselben Meinung war BOKORNY (**10**) hinsichtlich des Gerbstoffes von Spirogyra. VAN WISSELINGH (**11**) kam für Spirogyra zum Ergebnis, daß der „Gerbstoff" hier zwar als Baumaterial für die Zellwand in Betracht kommt, jedoch nicht als Reservestoff im eigentlichen Sinne aufzufassen ist.

Gerbstoffe bei Pilzen.

Gerbstoffartige Substanzen scheinen aus noch unbekannten Gründen bei Pilzen eine weniger bedeutungsvolle Rolle zu spielen, doch fehlen den Pilzen solche Stoffe nicht ganz. Besonders die dauerhaften Fruchtkörper

---

1) O. LOEW u. TH. BOKORNY, Pflüg. Arch., *25*, 150; *26*, 50 (1881); Biol. Zentr., *1*, 193 (1881); Chem. Ursache des Lebens (1881). — **2**) J. B. SCHNETZLER, Bot. Zentr., *16*, 157 (1883). — **3**) E. DE WILDEMAN, Bull. Soc. Bot. Belg., *25*, 125 (1886). — **4**) OVERTON, Bot. Zentr., *44*, 5 (1890). — **5**) BERTHOLD, Protoplasmamechanik (1886), p. 56. — **6**) E. CRATO, Bot. Ztg. (1893), I, 157. — **7**) HUNGER, Jahrb. wiss. Bot., *38*, 50 (1902). — **8**) B. HANSTEEN, Ebenda, *24*, 317; *35*, 611 (1900). L. KOCH, Dissert. Rostock 1896. — **9**) H. KYLIN, Ztsch. physiol. Chem., *83*, 171 (1913); Arkiv f. Bot., *11*, Nr. 5 (1912); Ber. bot. Ges., *36*, 10 (1918). — **10**) BOKORNY, Chem.-Ztg. (1896), Nr. 103. — **11**) C. VAN WISSELINGH, Rec. Trav. bot. Néerland., *11*, 14 (1914); Beihefte bot. Zentr., *32*, I, 155 (1914); Pharm. Weekbl., *52*, 1349 u. 1355 (1915).

der Polyporeen enthalten nach den Beobachtungen von SOROKIN (1) und O. NEUMANN (2) Gerbstoffe, weniger die Agaricineen mit weichem Fruchtkörper. Durchschnittlich enthalten die Polyporeen nach NAUMANN 0,293%, die Agaricineen 0,005% „Gerbstoff". Bei manchen Stereum-Arten, wie St. sanguinolentum, spadiceum, scheint der Inhalt besonderer Hyphen einen rotbraunen als „Gerbstoff" angesprochenen Stoff zu führen, welcher an der Luft blutrote Färbung annimmt (3). Natürlich können die in Pilzen gefundenen Gerbstoffe auch aus dem Substrate aufgenommen sein; doch sind nicht alle gerbstoffhaltiges Material bewohnenden Pilze nach NAUMANN auch selbst gerbstofführend. GOLDMANN (4) führt ferner Peziza (= Bulgaria) inquinans als gerbstoffhaltig an. Genauere chemische Kenntnisse fehlen bezüglich der in Rede stehenden Substanzen fast völlig. Bemerkt sei, daß phlobaphenartige Körper bei höheren Pilzen nach ZELLNER nicht selten vorkommen.

Entgegen den Angaben von SÖRENSEN (5) konnte WILL (6) in Hefezellen mit dem Reagens von SEYDA (7): stark verdünnte Lösung von Goldchloridnatrium, keinen Gerbstoff nachweisen, ebensowenig mit den Eisenreagentien.

Gerbstoffe bei Moosen und Farnen.

Einige Vertreter dieser Stoffgruppe bei Moosen und Farnen, wie die Dicranumgerbsäure und Filixgerbsäure, wurden bereits oben erwähnt. Quantitative Untersuchungen über Verbreitung von Gerbsäuren in den genannten Pflanzengruppen stehen noch aus. Hier spielt überall starke Adsorption der Gerbstoffe durch die Zellmembranen eine große Rolle.

Gerbstoffe in Laubblättern.

Für die experimentelle Erforschung der Stellung der Gerbsäuren im pflanzlichen Stoffwechsel stellen die Blätter ein besonders günstiges Material dar, da dieselben häufig sehr reichlich Gerbstoffe zu bilden imstande sind, und auch in isoliertem Zustande künstlich ernährt und beliebigen Versuchsbedingungen unterworfen werden können. Versuche von BÜSGEN (8) scheinen erwiesen zu haben, daß Gerbsäuren aus zugeführtem Zucker in Blättern gebildet werden können; denn Blattstücke, welche auf 10% Traubenzuckerlösung im Dunklen gehalten wurden, zeigten nach 5—6 Tagen eine beträchtliche Zunahme ihres Gerbstoffgehaltes, während Kontrollobjekte, auf reinem Wasser schwimmend, Gerbstoffvermehrung nur in geringem Maße zeigten. Allerdings sind diese Versuchsresultate noch vieldeutig.

Es ist wahrscheinlich, daß viele der angegebenen Blättergerbsäuren Polymerisations- und Kondensationsstufen einfacherer Stoffe sind, und erst beim Trocknen und Präparieren des Materials entstehen. Ursprünglich dürften meistens reichlich Depside in den lebenden Zellen zugegen sein.

Der Gerbsäuregehalt von Blättern steigt in manchen Fällen relativ sehr bedeutend. Teeblätter enthalten nach HILL (9) im Mittel 14,79% der Trockensubstanz an Gerbsäure: Digallussäureanhydrid nach HILGER und TRETZEL (10); nach DEUS (11) wäre der Teegerbstoff den Eichengerbstoffen zuzurechnen, enthielte eine CO-Gruppe, 8 (OH)-Gruppen und keine COOH-Gruppe. Der japanische Tee enthält nach JUNKER VON LANDEGG (12) meist

1) N. SOROKIN, Just (1878), I, 448. — 2) O. NAUMANN, Bot. Zentr., *65*, 254 (1896). — 3) V. KINDERMANN, Österr. bot. Ztsch. (1901), p. 32. — 4) J. GOLDMANN, Pogg. Ann., *67*, 129 (1846). — 5) JÖRGENSEN, Mikroorganismen der Gärungsindustrie, 4. Aufl., p. 5 (1898). — 6) H. WILL, Zentr. Bakt., II, *6*, 807 (1900). — 7) A. SEYDA, Chem.-Ztg., *22*, 1085 (1898). — 8) M. BÜSGEN, Chem. Zentr. (1894), I, 284. — 9) A. HILL, Ber. chem. Ges., *14*, 1582 (1881). — 10) A. HILGER u. TRETZEL, Forsch.berichte (1894), I, 40. — 11) J. B. DEUS, Med. Proefstat. Thee, *27*, 1 (1913). — 12) F. A. JUNKER VON LANDEGG, Just (1886), II, 326.

14—16%, aber auch bis zu 25% Gerbsäure. Brasilianische Teesorten sind nach den Analysen von PECKOLT (1) bedeutend gerbstoffärmer als die chinesischen. KELLNER (2) und dessen Mitarbeitern MAKINO und OGASAWARA verdanken wir vergleichende Untersuchungen über den Gerbstoffgehalt der Teeblätter nach Alter und Jahreszeit. Mit fortschreitender Ausbildung der Blätter nimmt der Gerbsäuregehalt relativ zu (Bestimmung nach LÖWENTHAL). Die Blätter enthielten an Gerbstoff in Prozenten der Trockensubstanz:

am 15. Mai	8,53%	am 15. September	11,32%
„ 30. Mai	9,67%	„ 30. September	10,91%
„ 15. Juni	10,10%	„ 15. Oktober	11,21%
„ 30. Juni	10,25%	„ 30. Oktober	11,27%
„ 15. Juli	9,40%	„ 15. November	11,34%
„ 30. Juli	10,44%	„ 30. November	12,16%
„ 15. August	10,75%	„ 15. Mai	11,11%
„ 30. August	11,09%	(alte Blätter)	

Gleichzeitig nimmt die Trockensubstanz der Blätter an Menge zu. Ein großer Teil der als „Gerbstoff" bestimmten Substanzen dürfte daher aplastischer Natur sein. Daß die jüngsten Blätter am wenigsten Gerbstoff führen, und der Gerbstoffgehalt mit dem Alter steigt, ist mehrfach bestätigt, z. B. sehr deutlich für die Coniferennadeln durch KIRCHHOFF und KRACHT (3).

Die als „Sumach" angewendeten Blätter von Rhus coriaria und anderen Rhus-Arten sind etwa so gerbstoffreich wie Theablätter: 13—15% Gerbstoff. Für die Blätter amerikanischer Arten werden höhere Werte angegeben: Rhus copallina 28,95%, glabra 25,14%, hirta 27,66% Gerbstoff. Analysen lieferten COUNCLER, LIDOW, MACAGNO, VEITCH und ROGERS (4). Der Sumachgerbstoff ist nach STRAUSS und GSCHWENDNER (5) vom Tannin verschieden $[C_{16}H_{15}O_{10}]_2$ mit einer (OCH_3)-Gruppe. MACAGNO, welcher von Mitte Juni bis Mitte August obere und untere Blätter an den Zweigen von Rhus coriaria analysierte, fand die jüngeren Blätter gerbstoffreicher, und meint, es fände mit zunehmendem Alter der Blätter eine Abnahme von Gerbstoff statt. OSER (6) studierte den Gerbstoffgehalt der Blätter von Quercus Cerris und pedunculata. Er fand Licht- und Schattenblätter ohne wesentliche Differenzen; der größte Gerbstoffgehalt war im Sommer, und gegen den Herbst waren die Blätter ärmer an Gerbsäuren.

	in Prozenten									
	März	April	Mai	—	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.
Cerris	6,48	5,16	6,19	7,91	7,32	7,36	7,19	8,66	6,35	5,14
pedunculata	Knospenzustand			6,77	6,93	7,50	7,10	7,26	—	—

Castaneablätter enthalten nach STELTZER (7) 9% Gerbstoff. CURTIUS und FRANZEN (8) halten diesen Gerbstoff aus Edelkastanienblättern für ver-

1) PECKOLT, Just (1884), I, 183. — 2) O. KELLNER, MAKINO u. OGASAWARA, Landw. Vers.stat., *33*, 373 (1887). — 3) F. KIRCHHOFF, Dissert. Göttingen 1913. W. KRACHT, Beihefte bot. Zentr., *34*, I, 493 (1917). Für Leguminosen: A. KOLBE, Dissert. Göttingen 1914. — 4) COUNCLER, Ztsch. Forst- u. Jagdwesen (1883), p. 218. A. LIDOW, Journ. russ. physik.chem. Ges. (1888), I, 607. H. MACAGNO, Chem. News, *41*, 63; Ber. chem. Ges., *13*, 578 (1880). Analysen von amerikanischem Sumach: VEITCH u. ROGERS, U. S. Dept. Agr. Bull., *706*; Journ. Franklin Inst., *178*, 231 (1919). — 5) E. STRAUSS u. B. GSCHWENDNER, Ztsch. angew. Chem., *19*, 1121 (1906). — 6) OSER, Sitz.ber. Wien. Akad., *72* (1875). HANDTKE, Chem. Ackersmann (1866), p. 53. — 7) STELTZER, Amer. Journ. Pharm., *52*, 292 (1880). — 8) CURTIUS u. FRANZEN, Sitz.ber. Heidelberg. Ak. 1916, Abh. 7.

schieden von Tannin; er liefert bei der Hydrolyse Glucose, Ellagsäure und etwas Gallussäure. Die Blätter von Carpinus Betulus enthalten nach ALPERS (1) einen sehr leicht Ellagsäure abspaltenden Gerbstoff. Reich an Gerbsäuren sind nach den Analysen von MAIDEN (2) die Blätter mancher australischer Eucalyptus-Arten. Eu. corymbosa Sm. mit 18,38%, obliqua L. Hér. mit 17,2%, stellulata mit 16,62% stehen obenan. Auch Acacia vestita Ker. und Rhus rhodanthema F. v. Muell. besitzen sehr gerbstoffreiche Blätter.

Die Lokalisation der Gerbstoffe in den Laubblättern bedarf noch eingehender Untersuchungen. Öfters sind die peripheren Gewebe der Hauptsitz: Epidermis, Hypodermalschicht, bei den Coniferen auch das Transfusionsgewebe. Nach TICHOMIROW (3) findet sich die Cocagerbsäure in kleinen Vacuolen der Mesophyllzellen der Cocablätter. Sehr oft wurden die Crassulaceenblätter untersucht, seit BOKORNY und LOEW (4) die Aufmerksamkeit auf die tröpfchenförmigen Ausscheidungen in Zellsaft und Plasma von Echeveria-Blattzellen lenkten, wie man sie durch verdünntes Ammoniak, Coffein u. a. Basen erhalten kann: Proteosomen, Aggregation. Nach WAGNERS Angaben (5) scheint es, als ob die gerbstoffreichen subepidermalen Blattzellen der Crassulaceen wenig Stärke produzieren würden. BOKORNY gab für die Gerbstoff führenden Zellen bei Echeveria starke Eiweißreaktionen an; doch lassen sich diese mikrochemischen Befunde anders deuten.

Von Interesse ist die Lokalisation gerbstoffartiger Körper in den Blattgelenken der Leguminosen und Oxalideen. Sichere Tatsachen für die physiologische Rolle dieser Stoffe fehlen jedoch (6).

Die Blätter von Vaccinium Vitis idaea L. enthalten in trockenem Zustande 5—8% einer Gerbsäure $C_{28}H_{29}O_{10}$ (KANGER) (7); etwas Gallussäure, vielleicht auch Ellagsäure. Das Maximum des Gerbsäuregehaltes dieser Blätter fällt, wie das Maximum ihres Arbutin- und Hydrochinongehaltes, in den Spätherbst. CLAASEN (8) gab von den Blättern des Vaccinium macrocarpum Kinosäure an. Arctostaphylosblätter führen nach KEEGAN (9) „Gallotannin". Gallussäure oder Ellagsäure wurden daraus nicht erhalten. Aus Birkenblättern wurden von GRASSER (10) vier „Phlobaphene der Pyrocatechingruppe" dargestellt. Die trockenen Blätter von Ilex Cassine enthalten 7,39% Gerbstoff: [VENABLE (11)], Psidium Guajava 8,3% Tannin (12), Betelblätter 0,97—1,3% Tannin (13).

Sonst sei noch kurz hingewiesen auf die Angaben über den glucosidischen Gerbstoff in den Blättern von Cyclopia genistoides und Vogelii, „Cape-tea", durch CHURCH und GREENISH (14); Gerbsäure aus den Blättern von Erio-

---

1) K. ALPERS, Arch. Pharm., *244*, 575 (1906). — 2) MAIDEN, Just (1888), I, 53; (1890), II, 308. — 3) TICHOMIROW, Ebenda (1882), I, 415. WARDEN, Pharm. Journ. (1888), p. 185). — 4) BOKORNY, Ber. bot. Ges., *8*, 101, 112 (1890). KLEMM, Ebenda, *10*, 237 (1892). LOEW u. BOKORNY, Biol. Zentr., *11*, 1. KLEMM, Flora (1892), p. 395. LOEW u. BOKORNY, Bot. Ztg. (1887), p. 849; Jahrb. wiss. Bot., *19* (1888); Flora, Erg.bd., 1892. p. 117; Bot. Zentr., *40*, 161 (1889); Ber. bot. Ges., *10*, 619 (1892). F. CZAPEK, Ebenda (1910). — 5) E. WAGNER, Dissert. Göttingen (1887). Succulenten im allgem.: BRANHOFER u. ZELLNER, Ztsch. physiol. Chem., *109*, 14 (1919). — 6) Vgl. hierzu H. MOLISCH, Sitz.ber. Wien. Ak., I, *124*, 507 (1915). F. W. SIBURG, Dissert. Göttingen 1913. — 7) A. KANGER, Arch. exp. Path., *50*, 46 (1903). — 8) CLAASEN, Apoth.-Ztg., *5*, 335 (1890). — 9) P. Q. KEEGAN, Chem. News, *108*, 61 (1913). — 10) G. GRASSER, Chem. Zentr. (1912), I, 269. — 11) VENABLE, zit. von HALE, Just (1893), II, 460. — 12) CAESAR u. LORENTZ, Just (1897), II, 41. — 13) H. MANN, Mem. Dept. Agr. India, *3*, 17 (1913). — 14) CHURCH, Pharm. Journ., *11*, 693 (1881) u. 851; Ber. chem. Ges., *14*, 850 (1881). GREENISH, Ebenda, p. 549, 569.

dictyon californicum: HOLZHAUER (1); Gerbsäure der Blätter von Fraxinus excelsior, $C_{13}H_{16}O_7$: GINTL und REINITZER (2); Gerbsäure der Blätter von Hydrangea Thunbergii: TAMBA (3); die Gerbsäure von Pycnanthemum linifolium wäre nach MOHR (4) vielleicht Kaffeegerbsäure. Das eisengrünende Tannin im Blatt von Nerium Oleander hat nach STRAUB (5) die Eigenschaften eines Phenolglucosides und zeigt nach Kochen Reduktion von Fehling.

Gerbstoffe in der Rinde von Holzgewächsen.

Nächst den pathologischen Gallenbildungen sind die Rinden und Borken der Holzgewächse die gerbstoffreichsten Organe der Pflanzen. Analytische Untersuchungen über Rindengerbstoffe liegen, da es sich um ein praktisch bedeutungsvolles chemisches Gebiet handelt, in sehr großer Zahl vor. Weniger gut sind wir aber über die Verteilung des Gerbstoffgehaltes in der Rinde von verschiedenen Teilen der Bäume, sowie über die Beziehungen des Gerbstoffgehaltes zum Vegetationsgang unterrichtet. OSER (6) fand bei Qu. Cerris den Gerbstoffgehalt einjähriger Triebe im Frühjahre am kleinsten: 3,17%, und bis zum Herbst zunehmend: 3,64%. Frische Triebe enthielten im Juni 3,26%, im Oktober 5,44% Gerbstoff. Zu ähnlichen Ergebnissen war schon früher HANDTKE (7) gekommen. ZEUMER (8) fand auch bei der Fichte in den Monaten des Wachstums den Gerbstoffgehalt in der Rinde junger Zweige am kleinsten; es ließ sich ferner feststellen, daß der Gehalt an leicht- und schwerlöslichen Gerbstoffen je nach der Höhe der Baumstelle in der Rinde Schwankungen zeigt.

Auch die Lokalisation der Gerbstoffe in der Rinde bedarf noch genauerer Feststellungen. Es ist das Parenchym: jenes der Markstrahlen, das Phloemparenchym, das primäre Rindenparenchym, welches die größte Gerbstoffmenge führt. In einer Reihe von Fällen wurde beobachtet, daß die Borkenschichten eher gerbstoffärmer waren als die inneren Rindenschichten; in anderen Fällen waren Unterschiede kaum bemerkbar. Wie es SMIRNOW (9) für Weidenarten sicherstellte, mögen die Arten kälterer Klimate häufig tanninärmer sein, als die in wärmeren Klimaten heimischen Arten; doch waren die Unterschiede nicht bedeutend, ebensowenig die Gerbstoffansammlung im Herbste. Bei tropischen Pflanzen dürften sich immerhin die höchsten Werte für den Rindengerbstoffgehalt ergeben haben. MAIDEN (10) führte für eine Reihe australischer Eucalyptus- und Acacia-Arten für den Gerbstoffgehalt der Rinde Werte von über 30% an, ebenso für Casuarina und Proteaceen. Die Rinde von Euc. Leucoxylon F. v. M. 41,09%, Acacia decurrens 36,03%, Banksia serrata 23,25%. Nach MANN beträgt der Gerbstoffgehalt der Mallettorinde von Eucal. occidentalis bis zu 44,5%; fast aller Gerbstoff ist wasserlöslich (11). Die für afrikanische und indische Acaciarinden mitgeteilten Gerbstoffzahlen gehen nicht über 21% (A. leucophloea) (12), sind meist geringer als 20%. Gerbstoffreicher sind andere

1) W. C. HOLZHAUER, Amer. Journ. Pharm., *52*, 404 (1880). — 2) GINTL u. REINITZER, Sitz.ber. Wien. Akad., *86*, II, 854 (1882). — 3) K. TAMBA, Arch. Pharm., *223*, 823 (1886); Ber. chem. Ges., *19*, Ref. p. 105 (1886). — 4) CH. MOHR, Just (1876), II, 778. — 5) W. STRAUB, Arch. exp. Path. u. Pharm., *82*, 327 (1918). Ceanothus velutinus: SCALIONE, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 411 (1916). — 6) OSER, Sitz.ber. Wien. Ak., *72* (1875). — 7) HANDTKE, Chem. Ackersmann (1866), p. 53. Für Castanea: DOMINICIS, Staz. sper. agr. ital., *52*, 305 (1919). — 8) ZEUMER, Tharandter forstl. Jahrb., *36*, 141 (1886). — 9) A. SMIRNOW, Just (1880), II, 781. — 10) MAIDEN, Ebenda (1888), I, 53; (1890), II, 308. — 11) E. A. MANN u. R. E. COWLES, Journ. Soc. Chem. Ind., *25*, 831 (1906). J. PAESSLER, Collegium (1905), p. 224; ferner J. DEKKER, Arch. néerl. Sci. ex. (2), 14, 50 (1909). — 12) M. BUYSMAN, Apoth.-Ztg., *23*, 581; *24*, 43 (1909). P. SINGH, Indian Forester, *37*, 160 (1912).

Mimoseenrinden: die Kamatchilrinde von Pithecolobium dulce bis über 29% Gerbstoff (**1**), Piptadenia macrocarpa 18,3% nach WICHMANN (**2**). Stryphnodendron Barbatimao Mart. 27% Gerbstoff in der Rinde, 6,7% in den Blättern (**3**). Die Rinde von Shorea robusta enthält 10—12% Gerbstoff (**4**). Sehr gerbstoffreiche Rinden weisen teilweise die australischen Callitris-Arten unter den Coniferen auf: C. calcarata nach SMITH (**5**) 31,2% Gerbstoff, glauca nur 14%. Von allen indischen Rinden, die SINGH **6**) untersuchte, waren die Rhizophorarinden am gerbstoffreichsten. Die Bestimmungen ergaben bis 30%. SACK (**7**) fand bei westindischer Rhizophora in der Basttrockensubstanz 24,5% Gerbstoff, bei älteren Bäumen noch mehr. Der Mangrovegerbstoff ist oft untersucht worden (**8**). Sehr gerbstoffreich ist auch die Rinde von Terminalia Chebula, 40%, deren Gerbstoff R. MEYER (**9**) untersuchte. Unter den von SINGH geprüften indischen Rinden befinden sich die gerbstoffreichen Rinden von Dipterocarpus tuberculatus Rxb.: 24%, und Shorea robusta; Arten von Rhus, Myrica Nagi und Pinus longifolia. Die Rinde der Lauracee Persea Lingua enthält nach ARATA (**10**) 24,63% Gerbstoff. Nach Angaben von MAFAT (**11**) und EBERMAYER (**12**): die Rinde von Aspidosperma Quebracho 16—20%; Rhizophora 22—33%; Chrysophyllum glycyphloeum 30%; Weinmannia glabra 20 bis 24%; Arbutus Unedo 36,4%; Pistacia Terebinthus 25%; Ceratonia Siliqua 50%. Sonst werden erwähnt Gerbstoffe von Euphorbiaceen: Andagerbsäure aus Joannesia princeps, PECKOLT (**13**); Malpighiaceen: Byrsonima cydoniifolia Juss., 20% eisenbläuender Gerbstoff, WICHMANN (**14**); aus Apocyneen die Rindengerbstoffe von Forsteronia pubescens und Dipladenia atroviolacea, PECKOLT (**15**). ISHIKAWA (**16**) führt einige Zahlen für japanische Rinden an: Myrica rubra 10—15% Gerbstoff, Punica Granatum 20,4%; Quercus dentata, innere Rinde 7,4%, äußere Rinde 2,64% Gerbstoff; TRIMBLE (**17**) fand für die Rinde von Castanopsis chrysophylla 18,92%; Querc. densiflora 16,92%, Ostrya virginica 6,49% Gerbstoff. Von südeuropäischen Bäumen hat Pinus maritima nach CROUZEL (**18**) 20% Tanningehalt der Rinde, Querc. Prinos 9,07%, Qu. coccifera 9,66% Gerbstoff (COUNCLER) (**19**); Castanearinde 7,31% nach TRIMBLE (**20**); Rubus villosus 14—18,3% Tannin (**21**). Für die indische Alnus nitida gibt JENTES (**22**) 3,07% Rindengerbstoffgehalt an, für Ceriops Roxburghiana 10,36%, Cassia auriculata in dünnen Zweigrinden 11,29%, Wurzelrinde 0,24%, junge Ausläufer 6,98%, 3 mm starke Stammrinde 10,22%.

Die Rinde unserer einheimischen Holzgewächse hat durchschnittlich niederen Gerbstoffgehalt. Eichenrinden enthalten meist 9,5—11,5% Gerb-

---

1) J. PAESSLER, Collegium (1905), p. 397. — **2**) A. WICHMANN, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *50*, 312 (1912). — **3**) J. PAESSLER, Collegium (1906), p. 135. — **4**) CROSS u. BEVAN, Journ. Soc. Dyers Colour., *35*, 68 (1919). — **5**) H. G. SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind., *30*, 1353 (1912). F. A. COOMBS u. DETTMANN, Ebenda, *33*, 232 (1914). — **6**) P. SINGH, Indian Forester, *37*, 160 (1912). — **7**) J. SACK, Inspect. van den Landbouw. i. Westind., Bull. Nr. 5, p. 1 (1906). — **8**) E. DRABBLE u. NIERENSTEIN, Collegium (1907), p. 198. W. MOELLER, Ebenda (1914), p. 485. — **9**) R. MEYER, Dissert. Straßburg 1909. — **10**) ARATA, Ber. chem. Ges., *14*, 2251 (1881). — **11**) E. MAFAT, Pharm. Journ. (1892), p. 145. — **12**) EBERMAYER, Physiol. Chemie (1882), p. 434. — **13**) TH. PECKOLT, Ber. pharm. Ges., *15*, 183 (1905). — **14**) A. WICHMANN, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *50*, 312 (1912). — **15**) TH. PECKOLT, Ber. pharm. Ges. (1909), p. 529; (1910), p. 37. — **16**) J. ISHIKAWA, Chem. News, *42*, 274 (1880). — **17**) H. TRIMBLE, Just (1895), II, 381. — **18**) CROUZEL, Pharm. Journ. (1892), p. 11. — **19**) C. COUNCLER, Ztsch. Forst- u. Jagdwesen, *16*, 543 (1884). — **20**) TRIMBLE, Chem. News, *67*, 7. — **21**) H. HARMS, Amer. Journ. Pharm. (1894), p. 580. — **22**) JENTES, Just (1896), II, 444.

stoff (1), beste Eichenspiegelrinde des Handels 16—20% nach HANAUSEK (2). Bei den Weidenrinden übersteigt der Gesamtgerbstoffgehalt nach COUNCLER nicht 4,71% der lufttrockenen Substanz. Demselben Autor zufolge (3) enthalten im Mittel die Rinden von Aesculus Hippocastanum 1,87%, Abies pectinata 7,46%, Larix decidua 9,4% Gerbstoff. CRONQVIST (4) gibt folgende Zahlen an:

	Wassergehalt der Rinde	Gerbstoff, bestimmt mit $KMnO_4$	mit Hautpulver
Fichtenrinde 20jähr.	40%	7,0%	9,1%
„ 40jähr.	57%	6,9%	7,8%
„ 60jähr.	47%	7,5%	8,6%
Kiefernrinde 10jähr.	46%	7,6%	8,4%
„ 20jähr.	45%	4,9%	5,0%
„ 40jähr.	36%	3,6%	4,5%
Tsuga canadensis	35%	6,9%	7,7%
Quercus pedunculata	25%	11,3%	11,5%

Für Weidenrinde werden von einigen Seiten (HANAUSEK, EBERMAYER) Zahlen von 12—13% Gerbstoff angegeben (5). Für Buchenrinde 3—4%, für Birkenrinde ebensoviel, für Ulmus 4—5%. Die Alnusrinde kann, auch nach den Angaben von LAMASSY (6) bis zu 20% Gerbstoff enthalten.

Das Phlobaphen der Birkenrinde, „Betulin“, studierte REICHARDT (7).

Gerbstoffe des Holzes.

Besonders im älteren Holze sind nicht selten große Mengen von Gerbsäuren, sowie von farbigen Oxydationsprodukten derselben vorhanden, worauf zum Teil die dunkle Tingierung des Kernholzes, z. B. bei Acacia, zurückzuführen ist. Nach NEGER (8) kann Lindenholz durch seinen Gerbstoffgehalt an der Luft grünliche Färbung annehmen. Auch kann natürlich eingedrungenes Eisen bei gerbstoffhaltigem Holze in bestimmten Fällen Färbungen erzeugen (9). Es handelt sich meist um Imbibition der Zellmembranen mit Gerbstoff (adsorbierter Gerbstoff), um Vorkommen von Gerbstoff in Füllmassen (Gummi) der Zelllumina, aber auch um Ablagerung in Spalten des Gewebes, wie beim krystallinischen Catechin in Acacia Catechu. Ebenso dürften bei der Dunkelfärbung des Eichenholzes, „mal nero“, Gerbstoffe eine Rolle spielen (10). Die Rotholzbildung bei Tanne und Fichte, welche MER (11) studierte, ist in dieser Hinsicht nicht genug chemisch bekannt. Besonders die Markstrahlen des Holzes pflegen gerbstofführend zu sein. Sehr reich an Gerbsäuren ist das Quebracho colorado-Holz des Handels, von Schinopsis Balansae und Lorentzii, welches nach JEAN (12) 15,7% Gerbstoffe enthält. Kastanienholz enthält nach TRIMBLE (13) 7,85% Gerbstoff. Im Mahagoniholz ist nach LATOUR und CAZENEUVE (14) Catechin

1) W. SCHÜTZE, Ztsch. Forst- u. Jagdwesen, *10*, 1 (1879). — 2) HANAUSEK, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver. (1879), p. 166. — 3) COUNCLER, Ztsch. Forst- u. Jagdwesen, *16*, 1 (1884). — 4) A. W. CRONQVIST, Just (1884), II, 382. — 5) Über Weidenrindengerbstoff auch G. POWARNIN, Chem. Zentr. (1914), I, 1510. — 6) LAMASSY, Just (1886), II, 318. — 7) REICHARDT, Pharm. Zentr.Halle, *40*, Nr. 39 (1899). HÜNEFELD, Journ. prakt. Chem., *7*, 53 (1836). HESS, Ebenda, *16*, 161 (1839). — 8) NEGER, Naturwiss. Ztsch. Forst- u. Landwirtsch. (1910), H. 6. — 9) C. v.TUBEUF, Ebenda, *9*, 273 (1911). — 10) Vgl. CASORIA u. SAVASTANO, Rend. Acc. Linc. Roma, *5*, 94 (1889). MER, Bull. Soc. Bot., *24*, 341 (1887). — 11) E. MER, Compt. rend., *104*, 376 (1887). — 12) F. JEAN, Bull. Soc. Bot., *28*, 6 (1877). — 13) TRIMBLE, l. c. — 14) LATOUR u. CAZENEUVE, Arch. Pharm., *308*, 558 (1875).

vorhanden. Mit den Gerbsäuren des Eichenholzes hat sich neben BÖTTINGER (1) auch METZGER (2) näher befaßt. Splint und Kernholz führen hier denselben Gerbstoff $C_{15}H_{16}O_{11}$, der vom Rindengerbstoff verschieden ist, und ein Phlobaphen der Zusammensetzung $C_{33}H_{34}O_{13}$ liefert. Freie Gallussäure ist in Splint und Kernholz stets vorhanden. Die Eichenholzgerbstoffe bedingen die Resistenz dieser Holzart gegen Hausschwamm und gegen Fäulnis bei Wasserbauten (3).

Der Farbstoff des krautigen Zuckerrohrstengels wurde als Saccharetin beschrieben (4). Es handelt sich um eine phlobaphenartige aromatische Substanz von schwach sauren Eigenschaften, die bei der trockenen Destillation Pyrogallol, in der Kalischmelze Protocatechussäure und Brenzcatechin liefert. Die Zusammensetzung dieser die Zellwände inkrustierenden färbenden Substanz soll $(C_5H_7O_2)n$ entsprechen.

Gerbstoffe von Rhizomen.

Abgesehen von einer Anzahl aus praktischen Interessen angestellten Analysen, ist sehr wenig an Tatsachen von wissenschaftlichem Wert auf diesem Gebiete bekannt. Die vorhandenen Untersuchungen über Herkunft und Ansammlung von gerbstoffartigen Substanzen in unterirdischen Stämmen sind weiter unten angeführt.

Sehr reich an Gerbsäuren sind die Rhizome von Polygonaceen. Die Wurzel des mexikanischen Rumex hymenosepalus Torr. enthält nach WITTMACK, KLINGER und BUJARD (5) 26—33,6% der Trockensubstanz an Gerbstoff; Polygonum Bistorta 15% nach KREBS (6), daneben auch Gallussäure. Zur Chemie der Bistorta-Gerbstoffe sind die Angaben von ILJIN (7) zu vergleichen. Polygonum amphibium enthält nach AUGHEY (8) 21, 75% Gerbstoff. Die Rhabarberwurzel enthält nur etwa 2% Gerbstoff. Das Rhizom und die Wurzeln der Krameria triandra (Leguminosae) führen 8,4%, Krameria argentea 7,2% Gerbstoff nach DUNWODY (9). WITTSTEIN (10) gab von der abgeschälten Wurzelrinde 20% Gerbsäure an. Das „Ratanhin", welches nach seiner Zusammensetzung als Methyltyrosin aufzufassen ist, kommt nach FLÜCKIGER und KREITMAIR (11) in der echten Krameriawurzel nicht vor. Methyltyrosin (vgl. Bd. II, p. 287), womit die als Andirin, Geoffroyin, Angelin beschriebenen Präparate identisch sind, kennt man nur von der Rinde einiger Andira-Arten, A. inermis und spectabilis (12).

Die Nymphaeaceenrhizome, Nuphar, Nymphaea, sind nach GRÜNING (13) und FRIDOLIN (14) sehr gerbstoffreich (8—10% Gerbstoff); es ist eine Nuphargerbsäure $C_{56}H_{56}O_{37}$ beschrieben, eine Nymphaeagerbsäure und deren Phlobaphene. Als Spaltungsprodukte dieser Substanzen wurden Ellagsäure und Gallussäure erhalten. Aus dem Rhizom von Potentilla erecta, radix Tormentillae, wurde eine Tormentillgerbsäure $C_{26}H_{12}O_{11}$ be-

1) C. BÖTTINGER, Lieb. Ann., *238*, 366. — 2) P. METZGER, Dissert. München (1896). — 3) C. WEHMER, Ber. bot. Ges., *32*, 206 (1914). — 4) LANGGUTH-STEUERWALD, Arch. Suik. Industr. Ned. Ind. (1911), *45*. — 5) WITTMACK, Verhandl. Bot. Ver. Brandenburg, *28*, p. VIII (1887). A. KLINGER u. BUJARD, Ztsch. angew. Chem. (1891), p. 513. — 6) KREBS, Amer. Journ. Pharm. (1891), p. 476. — 7) L. F. ILJIN, Dissert. St. Petersburg 1905. — 8) AUGHEY, Just (1876), II, 778. — 9) DUNWODY, Amer. Journ. Pharm., *62*, 166 (1890). — 10) WITTSTEIN, Vierteljahrsschr. prakt. Pharm., *3*, 348 u. 485 (1854). — 11) FLÜCKIGER, Pharmakognosie, 3. Aufl., p. 390. KREITMAIR, Lieb. Ann., *176*, 64 (1875). — 12) Vgl. HILLER, Just (1894), II, 409. GINTL, Jahresber. Chem. (1869), p. 99; (1870), p. 237. — 13) W. GRÜNING, Just (1881), I, 77. — 14) A. FRIDOLIN, Ebenda (1884), I, 140; Ber. chem. Ges., *17*, Ref. p. 487 (1884). Ipecacuanhasäure: HUERRE, Journ. Pharm. et Chim. (7) *21*, 425 (1920).

schrieben (1). Die Wurzel der Statice caroliniana enthält nach REED (2) über 17% Gerbstoff. Die Wurzel von Statice Gmelini nach POWARNIN (3) 15,7% Tannine; Ellagsäure wird von diesen nicht erhalten, wohl aber Gallussäure. Die Wurzel der Saxifraga ligulata aus dem Himalaya enthält nach HOOPER (4) 14,28% Gerbsäure. Im unteren Teile des Stammes der Palme Serenoa serrulata fand TRIMBLE (5) 5,48%, in der Wurzel bis 7,58% eines der Eichenrindengerbsäure ähnlichen Gerbstoffes.

Das Rhizom von Aspidium athamanticum enthält nach ALTAN (6) 2,75% Tannin.

Gerbstoffe in Früchten.

Auch hier liegen zum größten Zeile nur analytische Daten ohne Berücksichtigung physiologischer Probleme vor. Viele Früchte sind ihres hohen Gerbstoffgehaltes wegen gesuchte Handelsartikel. So zeichnen sich die Hülsen einer Reihe von Leguminosen durch sehr hohen Gerbstoffgehalt aus. MAFAT (7) fand bei einer Anzahl indischer und afrikanischer Acacia-Arten 25—32% Gerbstoffgehalt der reifen Hülsen. Die Bablah des Handels, bestehend aus den Hülsen von Acacia arabica, untersuchte WILBUSZEWITCZ (8) hinsichtlich der Gerbsäuren genauer. Nach SINGH beträgt der Gerbstoffgehalt indischer Ware 5—20%. Caesalpinia coriaria, die Dividivi-Hülsen, enthält 30—45%; Caes. brevifolia Bth. (Algarobilla) sogar 68% Gerbsäuren. Auch indische Hülsen von Caes. digyna liefern nach SINGH 50—60% Gerbstoff. ZÖLFFEL (9) hat die Gerbstoffe der Algarobilla genauer bearbeitet. Sehr gerbstoffreich sind sodann die Früchte von Terminalia Chebula u. a. A. (Combretaceae), die Myrobalanen des Handels mit 18 bis 52% Gerbstoff (10). Die Früchte der Dipterocarpacee Vateria indica enthalten nach SINGH 25% Gerbstoff. Sehr viel Gerbstoff führen ferner die unreifen Früchte von Diospyros Kaki, welche deswegen in Japan benutzt werden (11). In der Fruchtschale der Punica Granatum fand TRIMBLE (12) über 28% Gerbstoffe, angeblich glucosidischer Natur. Auch die Cupula der südeuropäischen Eichen ist gerbstoffreich, bei Querc. Aegilops (Vallonea) 36,6% Gerbstoff (13). ISHIKAWA (14) fand in den Früchten von Alnus firma 25—27%, in den Betelnüssen von Areca Catechu 18% Gerbstoff.

Einige Fruchtgerbstoffe sind spezieller chemisch untersucht worden. So die Gerbsäure der Hopfenfruchtstände: ETTI, HAYDUCK (15), Hopfengerbsäure $C_{25}H_{24}O_{13}$, Hopfenphlobaphen $C_{50}H_{46}O_{25}$. Das Tannin der Castaneopsis-Arten untersuchte TRIMBLE (16). Die Paullinitannsäure aus dem Fruchtfleische der Paullinia sorbilis (Guarana), von GREENE (17) untersucht, ist wohl mit Chlorogensäure identisch. Die in den Gewürznelken zu 10—13% enthaltene Gerbsäure ist nach PEABODY (18) Gallusgerbsäure. Der Gerbstoff aus dem Fruchtfleische der Birne steht nach KELHOFER (19)

1) Vgl. HUSEMANN u. HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., p. 1004. — 2) REED, Amer. Journ. Pharm., *51*, 442 (1879). — 3) G. POWARNIN u. A. SSEKRETOW, Chem. Zentr. (1910), II, 1935. — 4) D. HOOPER, Chem. Zentr. (1888), II, 1368. — 5) H. TRIMBLE, Just (1896), II, 453. — 6) A. ALTAN, Journ. Pharm. et Chim. (6), *18*, 497 (1903). — 7) E. MAFAT, Pharm. Journ. (1892), p. 145. — 8) WILBUSZEWITCZ, Just (1886), I, 224; II, 343. — 9) G. ZÖLFFEL, Arch. Pharm., *229*, 123 (1891). Für Caesalpin. melanocarpa: TERASSE u. ANTHES, Journ. Amer. Leather Assoc., *14*, 700 (1919). — 10) COUNCLER, Ztsch. Forst- u. Jagdwesen, *16*, 543 (1884). P. SINGH, Indian Forester, *37*, 160 (1912). — 11) „Kakishibu" O. LOEW, Bot. Zentr., *101*, 592 (1906). — 12) TRIMBLE, Amer. Journ. Pharm., *69*, Nr. 12 (1897). — 136) H. JAHN, Ber. chem. Ges., *8*, 2107 (1875). — 14) J. ISHIKAWA, Chem. News, *42*, 274 (1880). — 15) ETTI, Lieb. Ann., *180*, 223 (1876). HAYDUCK, Chem. Zentr. (1894), I, 936. — 16) TRIMBLE, Amer. Journ. Pharm., *69*, Nr. 8 (1897). — 17) GREENE, Ebenda, *49*, 388 (1877). — 18) PEABODY, Ebenda (1895), p. 300. — 19) W. KELHOFER, Landw. Jahrb. d. Schweiz (1908), p. 343; Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *47*, 433 (1909).

der Kinogerbsäure nahe, gibt in der Kalischmelze Phloroglucin und Protocatechusäure, bei der trockenen Destillation Brenzcatechin. Die Gerbstoffe der Obstfrüchte wären nach WINCKEL (1), der besonders den Stachelbeerengerbstoff untersuchte, glucosidischer Natur. Über den braunen Farbstoff goldgelber Weinbeeren, der gleichfalls in die Reihe der Gerbstoffe oder Phlobaphene gehört, hat MOLISCH (2) berichtet.

Über Tanninbestimmung in Fruchtsäften sind die Angaben von HOTTER (3) zu vergleichen.

Bei der Reifung der Bananen bleibt nach YOSHIMURA (4) der Gerbstoffgehalt unverändert. Das Teigigwerden tanninreicher Früchte ist nach MANARESI und TONEGUTTI (5) mit einer stufenweisen Abnahme der Säuren und einem fast völligen Verschwinden der Gerbstoffe verbunden. Man hat allerdings mehrfach angenommen, daß die letztere Erscheinung gleichfalls auf einer Veratmung der Gerbstoffe beruht, doch ist es wenigstens für manche Fälle wahrscheinlich gemacht, daß es sich um Unlöslichwerden durch Adsorptionsvorgänge handelt. Näher bekannt ist inbesondere das Verhalten der Persimonen, der Früchte von Diospyros virginiana und D. Kaki während der Reifung und Nachreife (6). Hier hat LLOYD (7) nachgewiesen, daß der anfangs leicht extrahierbare Gerbstoff sich während der Reife immer mehr an Kolloide adsorptiv bindet, wobei ein Kohlenhydrat die Hauptrolle spielt, so daß der Gerbstoff schließlich in gelartiger unlöslicher Bindung vorliegt. Jenes Kohlenhydrat scheint nach CLARK (8) eine celluloseartige Masse zu sein, welche mit Wasser, noch mehr mit Alkalien zu einer gelatinösen Masse wird. Der Gerbstoff selbst verhält sich in seinen Reaktionen wie ein Phloroglucotannoid. Man kann diesen Prozeß der Gerbstoffbindung stark beschleunigen, indem man die Früchte in Kohlensäureatmosphäre von erhöhtem Druck einbringt, wodurch der adstringierende Geschmack rasch verloren geht (9). Ähnliches wird bei einheimischen Rosaceenfrüchten stattfinden, wie die Untersuchungen von GRIEBEL zeigen. Auf unlösliche Massen, in denen Phloroglucotannoide an bassorin- oder celluloseartige Kohlenhydrate gebunden sind, ist man schon seit längerer Zeit aufmerksam gewesen (10). Solche Gerbstoff-Inclusen, wie sie genannt werden, hat TUNMANN bei Früchten von Rhamnus cathartica und Glycyrrhiza studiert (11), HANAUSEK (12) im Blatte von Pistacia Lentiscus, eigene ältere Beobachtungen betreffen Rinde und Steinkerne von Amygdalus-Arten. Auch dürften die Gerbstoffzellen des Kalmusrhizoms hierhergehören, von denen TSCHIRCH (13) ein ähnliches Verhalten beschrieben hat. Hinsichtlich der Annahme von

---

1) M. WINCKEL, Verhandl. Naturf. Ges. (1904), II, *1*, 136. — 2) H. MOLISCH, Ber. bot. Ges., *34*, 69 (1916). — 3) E. HOTTER, Chem.-Ztg., *18*, 1305 (1894). — 4) K. YOSHIMURA, Ztsch. Unters. Nahr. u. Gen.mittel, *21*, 406 (1911). — 5) A. MANARESI u. M. TONEGUTTI, Staz. Sper. Agr. Ital., *43*, 369 (1910). GERBER, Compt. rend., *124*, 116. — 6) W. D. BIGELOW, H. C. GORE u. B. J. HOWARD, Journ. Amer. Chem. Soc., *28*, 688 (1906). — 7) FR. E. LLOYD, Koll.Ztsch., *9*, 65 (1911); Plant World, *14*, 1 (1911); Biochem. Bull., *1*, 7 (1911). — 8) E. D. CLARK, Ebenda, *2*, 168 u. 412 (1913). — 9) H. C. GORE u. D. FAIRCHILD, U. S. Dept. Agric. Bur. of Chem., Bull. Nr. 141, Washington (1911). FR. E. LLOYD, Science, *34*, 924 (1911); Reprint from Johns Hopkins Univers., Circul. Febr. 1912; Alabama State Dept. of Agr., Bull. Nr. 42, Birmingham 1911; Science, *37*, 228 (1913). — 10) Vgl. M. WINCKEL, Pharm.-Ztg., *50*, 453; Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., *43*, 977 (1905). TICHOMIROW, zit. ebenda. — 11) O. TUNMANN, Apoth.-Ztg., *28*, 771 (1913); Pharm. Post, 1913; Verhandl. Naturf. Ges. (1913), II, *1*, 501. — 12) T. F. HANAUSEK, Ber. bot. Ges., *32*, 117, 253 (1914). Ferner über Inclusen: NETOLITZKY, Österr. bot. Ztsch., *64*, 407 (1914). SENFT, Ber. bot. Ges., *34*, 710 (1916). GRIEBEL, Ztsch. Unters. Nahr., *33*, 225 (1917); *37*, 97 (1919). — 13) A. TSCHIRCH, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *51*, 269 (1913).

Phloroglucotannoiden bei Inclusen ist übrigens nach GRIEBEL Vorsicht am Platze. Bei Sorbus ist der Gerbstoff zur Eichenrindengruppe gehörig, und gibt die Reaktion von Brenzcatechinabkömmlingen. Die mit KOH auftretende Violettfärbung der Inclusen kommt der Verbindung des Gerbstoffes mit der kolloiden Grundmasse zu.

Der Gerbstoff der Gerstenfrucht hat praktisches Interesse, weil durch dessen Oxydationsprodukte die Körnerfrucht eine bräunliche Farbe annimmt (**1**). Der Sitz dieser teils wasserlöslichen, teils unlöslichen Gerbstoffe dürfte im Spelzengewebe und in der Fruchtschale liegen (**2**).

Auch in vielen Samenschalen sind Gerbsäuren und Phlobaphene enthalten, im Samennährgewebe aber pflegen sie zu fehlen. Welcher Natur die gelbbraunen, rotbraunen bis dunkelbraunen Pigmente der Samenschalen sind, ist noch unbekannt. Mikroskopische Untersuchungen über diese Farbstoffe lieferte CLAUDEL (**3**). Der rote Farbstoff der Samenschalen von Abrus precatorius soll gleichfalls tanninartiger Natur sein (**4**). Chemische Beobachtungen liegen hinsichtlich der Phlobaphene des Vitis-Samens von PARROZZANI (**5**) vor. Die von ALBO (**6**) in ruhenden und keimenden Faba-Samen beobachtete, sich mit KOH gelbfärbende Substanz scheint nach ihrem Verhalten zu den Eisenreagentien und dem Mangel der Reduktion von Metalloxydsalzen nicht zu den Gerbstoffen zu gehören.

Gerbstoffe in Gallen.

Für zahlreiche Gallenbildungen ist der hohe Gehalt an Gerbstoffen eine der interessantesten und wichtigsten Eigentümlichkeiten. Wahrscheinlich steht die reichliche Gerbstoffbildung mit eigentümlichen Umwandlungen des zugeführten Zuckers in Beziehung, doch weiß man über die chemischen Vorgänge, welche hier mitspielen, noch gar nichts, und ein experimentelles Studium dieser Verhältnisse wäre höchst erwünscht, zumal sich verschiedene vorhandene Methoden leicht anwenden ließen. Die Lokalisation der Gerbsäuren in den Gallen liegt in den Parenchymzellen der Rinde, welche sehr intensive Gerbstoffreaktionen zu geben pflegen. Einzelangaben über Verteilung der Gerbsäuren in Gallen, sowie über das reaktionelle Verhalten derselben finden sich in den Untersuchungen von KÜSTENMACHER und von COSENS (**7**). Soweit bekannt sind die vorkommenden Gerbsäuren keine anderen, als jene der Rinden, Früchte usw. Die Angabe von FEIST (**8**), wonach der in den türkischen Galläpfeln (Aleppogallen) vorhandene Gerbstoff Glucogallussäure ist, konnte FISCHER (**9**) nicht bestätigen; es liegt vielmehr Ellagsäure vor, vielleicht als Zuckerderivat, ferner freie Gallussäure. In den Gallen von Weidenblättern fand JOHANSON (**10**) Gallussäure. Viele Angaben zur Chemie der Gallen finden sich bei MOLLIARD (**11**).

---

1) Vgl. WEINWURM, Ztsch. ges. Brauwes., *36*, Nr. 32 (1913). — **2**) Hierzu H. SEYFFERT, Woch.schr. Brauerei, *23*, 545 (1906). A. REICHARD, Ztsch. ges. Brauwes., *30*, 509 (1907); Koll.Ztsch., *10*, 209 u. 214 (1912). — **3**) L. CLAUDEL, Compt. rend., *109*, 238 (1889). — **4**) SARKAR, Biochem. Journ., *8*, 281 (1914). — **5**) A. PARROZZANI, Rend. Soc. Chim. Ital., 1909. — **6**) G. ALBO, Nuov. Giorn. Bot. Ital., *14*, 579 (1907). Roßkastanie: G. MASSON, Bull. Sci. Pharm., *25*, 65 (1918). — **7**) M. KÜSTENMACHER, Jahrb. wiss. Bot., *26*, 82 (1894). A. COSENS, Transact. Canad. Instit., *9* (1912). Zusammenfassung bei W. KÜSTER, Die Gallen der Pflanzen (1911). — **8**) K. FEIST u. H. HAUN, Chem.-Ztg., *36*, 1201 (1912); Arch. Pharm., *251*, 468 (1913). — **9**) EM. FISCHER, Ber. chem. Ges., *52*, 809 (1919). — **10**) E. JOHANSON, Arch. Pharm., *213*, 103 (1878). — **11**) MOLLIARD, Rev. gén. Bot. (1913). Vgl. auch O. A. OESTERLE, Grundriß der Pharmakochemie, Berlin 1909, p. 521 über Tanniddrogen. Der Farbstoff der roten „Erbsengallen" ist nach NIERENSTEIN, Journ. chem. Soc., *115*, 1328 (1919), ein Purpurogallindiglucosid.

Die von HARTWICH (1) beschriebenen, die Phloroglucin-HCl-Reaktion zeigenden „Ligninkörper" sind Gerbstoffmassen (Inclusen) ebenso wie die Gerbstoffkugeln dieses Autors.

Die Anhäufung der Gerbstoffe kann bei den chinesischen Gallen von Rhus semialata Murr. nach ISHIKAWA (2) 77% der Trockensubstanz erreichen. COUNCLER (3) fand in deutschen Eichengallen 18,16% leicht löslichen und 13,96% schwerlöslichen, somit 32,12% Gesamtgerbstoff. Bassorahgallen von Smyrna hatten 15,01% leichtlöslichen und 6,77% schwerlöslichen, somit 21,78% Gesamtgerbstoff. F. KOCH (4) fand für die Gallen von Querc. pubescens und sessilis im unreifen Zustande 3,07% Zucker, 2,41% Gerbstoff, 85% Wasser; für die reifen Gallen 15,7% Zucker, 4,5% Gerbstoff, 70% Wasser. Nach SINGH (5) enthalten indische Gallen von Tamarix gallica, articulata Vahl, dioica Rxb. 50% Gerbstoff, die Gallen der Pistacia integerrima 75%. Die Gallen von Dryomyia Liechtensteini auf Querc. Ilex enthalten nach SERNAGIOTTO und PAOLI (6) 40,41% Wasser und 2,709% Tannin, während die gesunden Blätter 40,14% Wasser und 2,117% Tannin führten. In den Linsengallen der Eiche (lufttrocken) ergab sich 1,51% Gerbstoff und 17,84% Wasser (7). Die durch Pemphigus corniculariu erzeugten Gallen enthalten nach RONCALI (8) 12,74% Wasser und 11,07% Tannin in jungen Stadien; ältere Stadien enthalten ungefähr ebenso viel Tannin. Andere Analysen desselben Forschers ergaben für die von Cynips Mayri erzeugten Gallen: Wasser 10,27%; Tannin 22,88%, Harz 11,23%.

	Tannin	Gallussäure	Wasser
Aleppogallen enthielten	52—62%	1,6—2%	11,5—12,32%
Bassorahgallen „	26 %	1,6	12%
Chinesische Gallen enth.	57,47—69%	—	12,22%
Englische Gallen enth.	26,71%	Spur	30,61%

Den von R. v. STOECKERT und J. ZELLNER (9) vorgenommenen Gallenanalysen entnehme ich die nachstehenden Daten:

	Wassergehalt der frischen Teile	Gerbende Stoffe	Reduzierender Zucker	Ätherauszug
Junge Zweige von Querc. sessiliflora	41,25	9,00	3,68	0,98
Gallen von Cynips conglomerata	54,84	29,2	1,38	1,22
Gallen von Cynips tinctoria	68,49	39,98	1,49	3,62
Blätter von Querc. sessiliflora	50,0	4,13	1,45	1,23
Gallen von Cynips folii	87,55	19,72	32,5	2,66
Zweige von Rosa canina	43,50	5,15	3,12	1,34
Gallen von Rhodites rosae	34,15	17,2	2,09	1,88

Nach den Zusammenstellungen in WIESNERS „Rohstoffe des Pflanzenreiches" enthalten die im Handel befindlichen Gallensorten in der Trockensubstanz

1) C. HARTWICH, Ber. bot. Ges., *3*, 146 (1885). — 2) J. ISHIKAWA, Chem. News, *42*, 274 (1880). — 3) COUNCLER, Ztsch. Forst- u. Jagdwes., *16*, 543 (1884). — 4) F. KOCH, Arch. Pharm., *233*, 48 (1895). — 5) P. SINGH, Indian Forester, *37*, 160 (1912). — 6) E. SERNAGIOTTO u. G. PAOLI, Ann. Chim. Appl., *1*, 292 (1914). — 7) HEIDUSCHKA u. HEINICH, Arch. Pharm., *255*, 232 (1917). — 8) F. RONCALI, Marcellia, *3*, 54 (1904); *4*, 26 (1905). — 9) K. R. v. STOCKERT u. J. ZELLNER, Ztsch. physiol. Chem., *90*, 495 (1914). ZELLNER, Ebenda, *101*, 255 (1918). BRANHOFER u. ZELLNER, Ebenda, *109*, 166 (1920). Valonea-Gallen: PAESSLER, Collegium 1917, p. 268.

an Gerbstoff: Aleppogallen von Quercus infectoria 58,52%; Bassorahgallen (von Qu. tinctoria ?) in den inneren Schichten 30%, in den äußeren Schichten 20%, Moreagallen von Qu. Cerris 30%, Istrianer Gallen von Querc. Ilex 41%, deutsche Eichengallen 7—17%, Knoppern 23—25%, Pistaciagallen 60%, chinesische Gallen (Rhus semialata) 57,5%.

Die physiologische Bedeutung der Gerbsäuren.

Seit den Arbeiten von WAHLENBERG (1), welcher gute Angaben über die Verteilung der Gerbstoffe in den Pflanzen lieferte (1806), und von DAVY (2), welcher analytische Bestimmungen von Gerbstoff in größerer Zahl vornahm, haben sich sehr zahlreiche Forscher um die Probleme der Gerbstoffphysiologie bemüht, ohne daß bisher Resultate größerer Bedeutung erzielbar gewesen wären. Einzelne mikroskopisch oder analytisch feststellbare Tatsachen wurden in vielen Fällen Anlaß zu unhaltbaren Verallgemeinerungen und Theorien, wie schon SCHLEIDEN (3) durch die Imbibition der Zellwände mit Gerbstoff irregeführt, die Gerbstoffbildung als einen „eigentümlichen Verwesungsprozeß des Zellstoffes" ansah, und andererseits auch die STRECKERsche Entdeckung, daß aus manchen Gerbsäuren Zucker abspaltbar ist, zu irrigen Auffassungen über die physiologische Rolle der Gerbsäuren Anlaß geboten hatte, die sich in den Vorstellungen TH. HARTIGS (4) über das Gerbmehl als „organisierten Reservestoff", WIGANDS (5), der sie als „ein Glied in der Reihe der Kohlenhydrate" betrachtete, und anderer Forscher äußerten. ROCHLEDER (6) dachte sogar an einen Zusammenhang mit fetten Säuren.

Einen Wendepunkt brachten die ausgezeichneten Studien von J. SACHS (7) zur Keimungsphysiologie, woselbst betont wurde, daß Gerbstoffe bei der Keimung auch in anfänglich ganz gerbstofffreien Samen auftreten, sich vermehren und liegen bleiben. SACHS zögerte nicht, die Gerbstoffe für diese Fälle als „Nebenprodukte des Stoffwechsels" anzusprechen. Während Studien von SANIO (8) in anatomischer Hinsicht reiche Details über Gerbstoffvorkommen brachten, erwiesen sie sich physiologisch nicht fruchtbar. Von viel größerem Interesse sind experimentelle Arbeiten von SCHROEDER und DULK (9) über die Gerbstoffe der Birke und Buche. Auf Grund seiner analytischen Ermittlungen über Gerbstoffquantität in den verschiedenen Teilen des Baumes und zu verschiedenen Jahreszeiten sah SCHROEDER die Gerbstoffe nicht für Reservematerialien, sondern für Produkte der im Pflanzenkörper vor sich gehenden Oxydationsprozesse an. Doch wollte er sie nicht als Auswurfsstoffe angesehen wissen, da sie gerade in lebhaft funktionierenden Geweben auftreten. Kritische mikrochemische Studien lieferte über Gerbstoffvorkommen später GARDINER (10). Er

1) G. WAHLENBERG, De sedibus mater. immeditar. in plantis tractatio, Upsala 1806—1807, p. 54. — 2) H. DAVY, Elemente d. Agricult.Chem. (1814), p. 902. Auf diesen Arbeiten fußen auch die Angaben in den Werken von TREVIRANUS (Physiologie, II, 72), MEYEN (Pflanzenphysiologie, II, 302) und DECANDOLLE-RÖPER (Physiologie, I, 340). — 3) SCHLEIDEN, Grundzüge, p. 141. — 4) TH. HARTIG, Entwicklungsgeschichte des Pflanzenkeims (1858), p. 102; Bot. Ztg. (1865), p. 237; Gerbstoff der Eiche (1869), p. 15. — 5) WIGAND, Bot. Ztg. (1862), p. 122. Aber auch noch R. HARTIG, Anatom. u. Physiol. d. Holzgewächse (1891), p. 51. — 6) ROCHLEDER, Phytochemie (1854), p. 324. — 7) J. SACHS, Keimung der Schminkbohne, Sitz.ber. Wien. Ak. (1859). Ölhaltige Samen: Bot. Ztg. (1859), p. 177; Dattel, Ebenda (1862), p. 241; Experimentalphysiologie (1865), p. 360. Helianthuskeimlinge: BRANSCHEIDT, Landw. Jahrb., *54*, 563 (1920). — 8) SANIO, Bot. Ztg. (1863), p. 18. TRÉCUL, Compt. rend., *60*, 225 (1865). — 9) J. SCHROEDER, Landw. Vers.stat., *14*, 146 (1871). L. DULK, Ebenda, *18*, 192 (1875). OSER, Sitz.ber. Wien. Ak., *72*, I, 171 (1875). — 10) W. GARDINER, Proc. Cambridge Phil. Soc., *4*; *6*, 387 (1883).

faßt den damaligen Stand der Frage treffend dahin zusammen, daß die Gerbstoffe als „Endprodukte des Stoffwechsels“ angesehen werden sollten, und die Angaben über Weiterverarbeitung der Gerbsäuren noch kontrovers seien.

In eine neue Etappe trat die Gerbstoffphysiologie in den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts, mit den Arbeiten von GR. KRAUS, WESTERMAIER, MÖLLER und BÜSGEN (1), welche sich mit der Gerbstoffbildung in Laubblättern, und mit dem Einflusse von Licht und Kohlenhydraten auf die Formierung der Gerbsäuren in den Mesophyllzellen befaßten und eine Reihe bemerkenswerter neuer Tatsachen dem bereits Bekannten hinzufügten. 1884 fanden KRAUS wie WESTERMAIER, daß gesteigerte Belichtung der Blätter deren Gerbstoffreichtum vermehrt, und daß panaschierte oder etiolierte Blätter weniger Gerbsäuren enthalten als grüne Blätter. WESTERMAIER ging so weit, zu behaupten, daß die Gerbstoffe Produkte der Chloroplasten seien; er sah die von dem Palisadenparenchym gegen die Leitscheiden führenden Zellstränge als „Gerbstoffbrücken“ an, und vermutete eine Wanderung der Gerbstoffe durch die Leitbündel in den Stamm. Die Gerbstoffe stehen nach WESTERMAIER auch in Beziehung zur Eiweißbildung in den Blättern; sie sind nicht als Exkrete aufzufassen, sondern beteiligen sich aktiv am Stoffwechsel. An geringelten Zweigen fand WESTERMAIER die Blätter Ende September gerbstoffreicher als die Blätter normaler Zweige. MÖLLER deutete seinen experimentellen Erfahrungen dahin, daß Beziehungen zwischen Vorkommen von Gerbstoffen und Kohlenhydratgehalt bestehen; er stellte die Hypothese auf, daß die Gerbsäuren für die Wanderung der Kohlenhydrate von besonderer Bedeutung wären, indem letztere als Gerbstoffglucoside wanderten. Viel freier von einseitig bevorzugten Deutungen sind die späteren Untersuchungen von GR. KRAUS, bei denen aber leider die angewendete Gerbstoffbestimmungsmethode: Titrierung mit $KMnO_4$ nach LÖWENTHAL-SCHROEDER (unter Hinweglassung der zweiten Titrierung nach Behandlung mit Hautpulver!) die Sicherheit der erzielten Resultate beeinträchtigt (2). Doch geht immerhin aus den Erfahrungen von KRAUS hervor, daß isolierte Blätter am Licht ihren Gerbstoffgehalt vermehren, was bei verdunkelten Blättern nicht der Fall ist; daß ferner bei Unterbrechung der Kohlensäureassimilation auch die Gerbstoffproduktion Einbuße erleidet, daß also Bildung von Zucker und Gerbstoffen in der Pflanze irgendwie zusammenhängen. Auf Translokation von Gerbstoffen darf man daraus schließen, daß der Gerbstoffgehalt der Blätter im Dunklen herabgeht, und sich die Gerbstoffe bei geringelten Zweigen in den Blättern anhäufen. In Rhizomen kann nach KRAUS der Gerbstoff autochthon neu gebildet, oder translociert sein. Eine Änderung des Gerbstoffgehaltes bei mehrjährigen Zweigen und Blättern während des Winters beobachtete KRAUS nicht. Im Sommer erfolgt hier eine Vermehrung. In austreibenden Knospen tritt im

---

Ferner aus dieser Zeit: KUTSCHER, Flora, *66*, 33 (1883). RULF, Ztsch. Naturwiss., Halle, *57*, 40 (1884). WILKE, Sitz.ber. Nat.Ges. Halle (1883), p. 12; früher SCHELL, Just (1875), p. 872. PETZOLD, Ebenda (1876), I, 367.

1) GR. KRAUS, Sitz.ber. Nat.Ges. Halle, 5. Nov. 1884; Ebenda, 5. Aug. 1882. M. WESTERMAIER, Sitz.ber. Berl. Ak. (1885), II, *49*, 1115; (1887), p. 127. HENRY, Ann. Soc. Agron. Fr. (1887), II, p. 192. H. MÖLLER, Ber. bot. Ges., *6*, p. LXVI (1888). E. SCHULZ, Flora (1888), Nr. 14. GR. KRAUS, Grundlinien zu einer Physiol. d. Gerbstoffes (1889). M. BÜSGEN, Beobacht. üb. d. Verhalt. d. Gerbstoffes. Jena 1889. DANIEL, Rev. gén. Bot., *2*, 391 (1890). HÄMERLE, Ber. bot. Ges., *19*, 538 (1901). GORIS, Compt. rend., *136*, 902 (1903). — 2) Vgl. die Kritik von F. REINITZER, Ber. bot. Ges., *7*, 187 (1889).

Frühling Vermehrung des Gerbstoffgehaltes ein. In abfallenden Blättern ist nicht weniger Gerbstoff vorhanden als auf der Höhe der Vegetation. Mit zunehmendem Alter der Rinden nimmt der Gerbstoff darin prozentisch ab, weil die anderen Bestandteile rascher an Menge zunehmen. Auffällig ist der hohe Gerbstoffgehalt des Kernholzes gegenüber dem Splint. KRAUS gibt folgende Zahlen für den Gerbstoffgehalt in Prozenten der Trockensubstanz:

	Rinde	Äußerer	Innnerer	Äußeres	Inneres
		Splint		Kernholz	
Gleditschia triacanthos .	0,6%	0,36%	0,40%	4,80%	4,00 %
Morus alba	1,0%	0,64%	—	3,84%	2,78 %

Bei gerbstoffreichen Samen nimmt der Gerbstoffgehalt in der Keimung zu.

BÜSGEN, welcher sich der Injektion der Objekte mit Kaliumbichromatlösung zum Gerbstoffnachweise bediente, bestätigte die Hauptpunkte der KRAUSschen Untersuchungen durchaus, und ergänzte dieselben durch den Nachweis, daß Sonnenblätter 3—4mal soviel Gerbstoff enthalten wie Schattenblätter; daß man ferner auch in abgetrennten verdunkelten Laubblättern durch künstliche Zuckerzufuhr die Bildung der Gerbstoffe steigern kann. Doch fehlt es im übrigen nicht an Differenzen zwischen den Ergebnissen der genannten Forscher, die zum größten Teile auf der Unsicherheit der Methodik beruhen. BÜSGEN hob mit Recht hervor, wie gewagt es sei, aus dem Verschwinden der Gerbstoffe mancher Gewebe, z. B. aus jungen Korkzellen, den Schluß zu ziehen, die Gerbstoffe könnten „Baustoffe" sein, und dem Verbrauche bei bestimmten Funktionen unterliegen. Gleiche Bedenken gelten gegenüber neueren Bemühungen von DRABBLE und NIERENSTEIN (1), die Korkbildung mit dem Umsatz aromatischer Pflanzenstoffe (Phellemsäuren") in Zusammenhang zu bringen. Gleichzeitig zu beobachtende anderweitige stoffliche Veränderungen dürfen nicht ohne weiteres in kausalen Zusammenhang mit einer Umwandlung der „Gerbstoffe" gesetzt werden. Sogar Unlöslichwerden der Gerbsäuren durch Adsorption kann ein Verschwinden derselben vortäuschen, wie denn die Meinung von GERBER (2), daß die Gerbstoffe in der Frucht von Diospyros Kaki bei der Fruchtreife durch Oxydation verschwinden, angesichts der oben erwähnten Befunde von LLOYD und GORE nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Auch hinsichtlich der von ARNHOLD (3) geäußerten Ansicht, daß der Gerbstoff von Gunnera als Atmungsmaterial anzusehen sei, ist es vorläufig besser, zurückhaltend zu referieren. Doch soll nicht in Abrede gestellt werden, daß Phenolsäuren auch im Pflanzenorganismus einer vollständigen Verbrennung unterworfen werden können, wofür experimentelle Beweise im Tyrosinumsatz vorliegen.

Die von ALBO (4) auf Grund der an keimenden Kartoffelknollen gewonnenen Erfahrungen aufgestellte Behauptung, daß der Gerbstoff als Nährstoff für die Keimtriebe dient, ist in keiner Weise begründet. Beachtenswert sind die Ergebnisse von RENVALL (5) an Holzgewächsen während der winterlichen Umsetzungen von Stärke und Gerbstoff, wonach sich ein Zusammenhang in den quantitativen Veränderungen des Stärke- und Gerbstoffgehaltes nicht sicher stellen läßt. Die mikrochemisch-anatomische

---

1) E. DRABBLE u. M. NIERENSTEIN, Biochem. Journ., *2*, 96 (1907). — 2) C. GERBER, Compt. rend., *124*, 1106 (1897). — 3) W. ARNHOLD, Dissert. Kiel 1911. — 4) G. ALBO, Nuov. Giorn. Bot. Ital., *11*, 521 (1904). — 5) A. RENVALL, Beihefte bot. Zentr., *28*, I, 282 (1912).

Untersuchung auf dem Felde der Gerbstoffphysiologie war trotz aller aufgewendeter Mühe auch in neuerer Zeit nicht viel fruchtbarer als frühere Arbeiten dieser Methodik. Am erfolgreichsten waren die Arbeiten von CAVAZZA (**1**), dem es gelang, festzustellen, daß die Laubblätter ein tägliches Gerbstoffminimum gegen Sonnenaufgang, und ein Maximum gegen 6 Uhr nach Mittag aufweisen; daß ferner bei wintergrünen Blättern ein Mindestgehalt an Gerbstoffen im März und ein Maximum im September existiert. In den Zweigen fand sich der größte Gerbstoffgehalt im Mai, Ende Dezember und im Juli; das Minimum gegen September. Über die Gerbstofflokalisation in Blättern, deren Zusammenhang mit dem Stärkegehalte, finden sich viele Angaben in einer Arbeit von KLENKE (**2**) bezüglich der Blattstiele von HAMMERS (**3**), während TH. SCHMIDT (**4**) über die Zunahme der Gerbstoffe während des Absterbens der einjährigen Blätter Studien anstellte. Die entsprechenden Verhältnisse an Blüten behandelt eine Studie von PAASCHE (**5**). Jedoch sind diesen Spezialarbeiten bisher noch keine Ergebnisse allgemeiner Bedeutung für die Gerbstoffphysiologie zu entnehmen. Der mikrochemischen Methode bedienen sich ferner neuere Arbeiten von DEKKER (**6**) zur Physiologie der Gerbstoffe. Sie bringen wertvolle Beiträge zur Kenntnis der Lokalisation, wie Konstatierung des Gerbstoffgehaltes in den Siebröhrengeleitzellen, Abwesenheit von Gerbstoffen im Cambium u. a.; doch sind die physiologischen Ergebnisse gering. Der fördernde Einfluß des Lichtes auf die Gerbstoffbildung wird auch von diesem Forscher klargestellt. Bei dem Studium der Nähr- und Haftwurzeln des epiphytischen Philodendron Selloum fiel es PORSCH (**7**) auf, daß die Haftwurzeln im Gegensatze zu den Nährwurzeln sehr arm an Gerbstoff sind. Dies dürfte dem allgemein verminderten Gange der Stoffwechselintensität parallel gehen.

Wenn eine Reihe von Autoren, wie REINITZER, WAAGE, BRAEMER (**8**) angesichts der überaus heterogenen Natur der als „Gerbstoffe" analytisch bestimmten Substanzen zur besonderen Vorsicht bei Aufstellung physiologischer Beziehung mahnen, so kann man nur beistimmen, wenn auch einzelne dieser Forscher in ihrer Kritik früherer Arbeiten zu weit gehen. Die Versuche, chemische und physiologische Einteilungen der Gerbstoffe zu schaffen, kann man bisher nicht als geglückt ansehen. Dies gilt sowohl von NICKELS Vorschlag (**9**), den Gerbstoffbegriff durch den Begriff „oxyaromatische Verbindungen" zu ersetzen, und „Gerbstoffe symmetrischer Herkunft" (i. e. Phloroglucinderivate) und „nicht symmetrischer Herkunft" zu unterscheiden; als auch von der Unterscheidung „physiologischer" und „pathologischer" Gerbstoffe [WAGNER (**10**)], welche der nötigen tatsächlichen Grundlagen entbehrt. Selbst HANSEN (**11**), welcher plastische, aplastische und pathologische Gerbstoffe unterschied, kann kaum sichere Argumente für diese hypothetische Einteilung liefern. Ein anderes Urteil läßt sich auch nicht abgeben bezüglich der Einteilung der Gerbstoffe in „ruhende"

---

1) L. E. CAVAZZA, Ztsch. wiss. Mikr., *26*, 59 (1909). — **2**) H. KLENKE, Dissert. Göttingen 1912. — **3**) O. HAMMERS, Ebenda 1912. — **4**) THEOD. SCHMIDT, Ebenda 1912. — **5**) ER. PAASCHE, Ebenda 1910. — **6**) J. DEKKER, Rec. trav. bot. Néerland., *14*, 1 (1917); Pharm. Weekbl., *53*, 1477 (1916). Über Acacia mollissima handelt VAN DER BYL, Union of S. Africa Dept. Agr. Bull., *3*, 3 (1914). — **7**) O. PORSCH, Denkschriften Wien. Ak., *79* (1911). — **8**) FR. REINITZER, Lotos (1891), p. 57. TH. WAAGE, Pharm. Zentr.Halle, *12*, 247 (1891). L. BRAEMER, Bot. Zentr., *47*, 274 (1891). Übersicht bei G. MIELKE, Stellung der Gerbsäure im Stoffwechsel der Pflanzen, Hamburg (1893); Bot. Zentr., *59*, 280 (1894). F. SCURTI, Annal. Real. Staz. Chim. Agr. sperim. di Roma, *5*, 133 (1912). — **9**) E. NICKEL, Bot. Zentr., *45*, 394 (1891). — **10**) WAGNER, Journ. prakt. Chem., *99*, 294 (1866). — **11**) A. HANSEN, Pflanzenphysiologie (1890), p. 119.

und „Wandergerbstoffe" durch KRAUS. Man kann derzeit nur vermuten, daß manche Gerbstoffe in den Laubblättern entstehen, und an die Achsenteile in irgendeiner Form abgegeben werden, andere Gerbstoffe aber weniger mobil sind; daß ferner unter den Gerbstoffen aromatische Verbindungen subsummiert werden, welche fallweise oder regelmäßig unter Spaltung des Benzolringes weiter oxydiert werden, andere aber im Gegensatz hierzu chemische Veränderungen, Oxydationen, nur in untergeordnetem Maße erleiden. Da die nötigen chemischen Unterscheidungsmerkmale fehlen, so läßt sich auch eine physiologische Einteilung der Gerbstoffe zur Zeit noch nicht geben. Dabei sei eingeräumt, daß die obengenannten Gruppenscheidungen voraussichtlich manches später als zutreffend zu erkennende Moment enthalten dürften.

Von Interesse sind endlich Beobachtungen, die vielleicht zeigen, daß man die gerbstoffartigen Verbindungen in gewissem Grade auch aus dem Stoffwechsel eliminieren kann, ohne daß die Lebenstätigkeit eine schwere pathologische Einbuße erfährt. So hat PFEFFER (1) gezeigt, daß man in Trianea-Wurzelhaaren den Gerbstoff mit Methylenblau vollständig ausfällen kann, ohne daß die Zelle geschädigt wird. Die Gerbstoffe werden scheinbar auch nicht regulatorisch wiedergebildet. ASCHOFF (2) gab an, daß Phaseolus in chloridfreier Nährlösung gezogen, keinen Gerbstoff ausbildet. Dies könnte eine Basis zu weiteren experimentellen Forschungen abgeben.

Oft hat man die Gerbstoffe mit der Farbstoffbildung in Pflanzenzellen, besonders mit der Bildung von Anthocyaninfarbstoffen, in Beziehung gebracht (3). Sicheres ist hierüber aber nicht bekannt. Wohl muß aber gewarnt werden, jede aufgefundene Umsetzung von Gerbstoffen zu Substanzen, die mit Säure einen dem Anthocyanin ähnlichen Farbenumschlag geben, mit der Anthocyaninbildung zu vergleichen. So sind auch die an sich interessanten Versuche von PECHE (4), wonach Erhitzen von gerbstoffhaltigen Geweben mit 20% KOH und Formol zur Bildung von blaugrünen Produkten (in Rosaceen) führt, die sich mit Säuren ähnlich wie Anthocyanin rot färben, kaum ernstlich bei der Beurteilung dieser Frage in Betracht zu ziehen. Jene Reaktion versagt übrigens in zahlreichen anderen Fällen gerbstoffhaltiger Pflanzengewebe. Auch aus der anatomischen Lokalisation von Gerbstoff und Anthocyanin geht kein bestimmter Schluß hervor. In ökologischer Hinsicht wurden den Gerbstoffen mannigfache Funktionen zugeschrieben. PFEFFER (l. c.) hob hervor, daß die Gerbsäuren durch glucosidische Bindung des Zuckers bestimmte Aufgaben im Stoffwechsel erfüllen könnten, ein Gedanke, welcher später von MÖLLER wohl allzu einseitig theoretisch verwertet worden ist. Gerbsäuren können sich aber auch mit vielen anderen Substanzen (Alkaloiden, Alkoholen), Salze und Ester bildend, vereinigen und hierdurch Bedeutung erlangen. Selbst zur Sauerstoffübertragung bei Oxydationsvorgängen könnten sie dienen.

Die Anhäufung der Gerbstoffe in den peripheren lebenden und toten Geweben wurde auf eine Bedeutung als Schutzstoffe, Antiseptica, welche die Verwesung der Zellmembranen verzögern sollen, bezogen, ferner als Schutzmittel gegen Tierfraß [STAHL (5)]. Von WARMING (6) wurde den

---

1) PFEFFER, Unters. a. d. bot. Inst. Tübingen, II, 197 (1886). — 2) ASCHOFF, Landw. Jahrb., *19*, 127 (1890). — 3) Vgl. L. E. CAVAZZA, Ztsch. wiss. Mikrosk., *27*, 34 (1910). — 4) K. PECHE, Ber. bot. Ges., *31*, 462 (1913). — 5) E. STAHL, Pflanzen u. Schnecken, Jena 1888. Blattläuse meiden aber gerbstoffreiche Zellen nicht. Vgl. ZWEIGELT, Zentr. f. Bakt., II, *42*, 317 (1914). — 6) WARMING, Bot. Zentr., *16*, 350 (1883).

Gerbstoffen eine Bedeutung für die Verringerung des Austrocknens von Pflanzenteilen zugeschrieben, was weniger plausibel erscheint. Als Schutz gegen Tierfraß läßt sich endlich das Vorkommen gerbstoffartiger Stoffe im Schleim deuten, welcher die jüngsten Teile von Wasserpflanzen zu überziehen pflegt. Nach SCHILLING (**1**) wird dieser Schleim von Haaren oder Drüschen hervorgebracht, die später zugrunde gehen. In den Haarzellen finden sich häufig Stoffe, die die Reaktionen von Phloroglucinderivaten geben: das „Myriophyllin" von RACIBORSKI und PRÖSCHER (**2**).

Schließlich sei noch auf die Untersuchungen von J. AF KLERCKER (**3**) hingewiesen, welcher durch mikroskopische Befunde feststellte, daß Gerbstoffe einerseits im Zellsafte gelöst vorkommen, andererseits ölartige Tropfen bilden. Letztere entstehen im Plasma durch Verschmelzung kleiner gerbstoffführender Safträume. Das Plasma selbst ist nach KLERCKER immer gerbstofffrei. Die Gerbstoffvacuolen entstehen schon im Meristemgewebe; ihr Inhalt ist als Excret aufzufassen.

Vorkommen von Gerbstoffen in Secretbehältern.

Wenn auch das Vorkommen von Gerbstoffen in Secretbehältern durchaus nicht zu den Seltenheiten gehört, so tritt es doch an Bedeutung weit hinter die anderen bereits geschilderten Gerbstoffvorkommnisse zurück, und sei im Anschlusse an die letzteren noch kurz berührt. Schöne Gerbstoffidioblasten sind z. B. bekannt vom Stamm- und Blattstielparenchym vieler Farne, vom Rhizom der Araceen, wie Acorus, und von den Araceenblättern, ferner von Musa, Sambucus, auch von Saxifraga und Sedum nach ENGLER (**4**). Sehr große Gerbstoffidioblasten, die HÖHNEL zuerst beobachtet, aber als solche noch nicht erkannt hatte, finden sich in Mesembryanthemum: OBERSTEIN (**5**). Sie sehen dort aus wie große Schleimzellen. Parnassia führt ebenfalls Gerbstoffidioblasten (**6**), ferner die Gruppe der Phyllanthaceen unter den Euphorbiaceen (**7**).

Hierher zählen sodann die rotgefärbten Secrete in den „Anthocyanbehältern" der Leguminosen und die von ZOPF (**8**) näher beschriebenen Gerbstoff- und Anthocyanbehälter der Fumariaceen. Letztere sind mit konzentrierter Gerbstofflösung erfüllt, begleitet von gelbem oder rotem Farbstoff. Das „rote Anthocyan" ist vorwiegend in den grünen Teilen der Pflanzen vorhanden. Doch enthalten die Wurzeln von Parietaria und etiolierte Bohnenkeimlinge ebenfalls rotgefärbtes Secret. Nach ZOPF führen starke Säuren das „gelbe Anthocyan" in rotes über. Auch die kinoartigen Secrete von Eucalyptus, Ceratopetalum apetalum (DIETERICH (**9**)], von Pterocarpus und Butea zählen hierher. Die Secretbehälter von Pterocarpus hat HÖHNEL (**10**) näher beschrieben; ihre Inhaltsstoffe wurden schon oben erwähnt. Mit den Gerbstoffzellen von Phaseolus hat sich RUSSELL (**11**)

---

1) A. J. SCHILLING, Flora (1894), p. 280. — **2**) RACIBORSKI, Ber. bot. Ges., *11*, 348 (1893). FR. PRÖSCHER, Ebenda, *13*, 345 (1895). Über die Inhaltskörper der Myriophyllumtrichome ferner E. JANSON, Flora, *110*, 265 (1918). — **3**) J. AF KLERCKER, Bihang till K. Svenska Vet. Ak. Handl., *13*, III (1888): Über Gerbstoffvacuolen. — **4**) ENGLER, Bot. Ztg. (1871). — **5**) O. OBERSTEIN, Beihefte Bot. Zentr., *31*, I, 388 (1914). — **6**) O. ROSENBERG, Bot. Notis. (1893), p. 247. — **7**) H. ROTHDAUSCHER, Bot. Zentr., *68*, 65 (1896). — **8**) W. ZOPF, Anthocyanbehälter der Fumariaceen, Biblioth. bot. (1886). Ferner LÉGER, Compt. rend., *111*, 843 (1890); Just (1891), I, 565. HEINRICHER, Ber. bot. Ges., *5*, 233 (1887). — **9**) DIETERICH, Analyse d. Harze (1900), p. 156. — **10**) F. v. HÖHNEL, Sitz.ber. Wien. Ak., *89*, 7 (1884). — **11**) W. RUSSELL, Rév. gén. Bot., *2*, 341 (1890). BACCARINI, Malpighia, *4*, 431 (1890); *6*, 255 (1892). VUILLEMIN, Bull. Soc. Bot., *38*, 193 (1891).

näher befaßt. Weitere Vorkommnisse betreffen Polygonum-Arten: SCHMIDT (1), Phalaris-Arten: PASQUALE (2) und Cyperus: HÖHNEL (3). Die von WINCKEL (4) behandelten Gerbstoffschläuche in einheimischen Obstfrüchten, ohne Reagens als solche nicht erkennbar, werden besser als Gerbstoff-Inclusen beschrieben werden.

§ 8.

Naphthalinderivate im pflanzlichen Stoffwechsel.

Derivate des Naphthalins $C_{10}H_8$, welches GARDEN 1816 zuerst aus den Destillationsprodukten des Steinkohlenteers gewann, und das seit den Arbeiten von ERLENMEYER und GRAEBE (5) als eine Vereinigung zweier Benzolringe mit zwei gemeinsamen Kohlenstoffatomen aufgefaßt wird:

α_4 α_1 / β_4 β_1 / β_3 β_2 / α_3 α_2 (1–8)

, finden sich nicht häufig als Produkte des pflanzlichen Stoffwechsels.

In den grünen Fruchtschalen von Juglans regia entdeckten VOGEL und REISCHAUER (6) einen leicht oxydablen aromatischen Stoff und ein Pigment. Letzteres, erst Nucin, dann Juglon genannt, auch identisch mit dem „Regianin" von PHIPSON (7), wurde als ein Oxyderivat des α-Naphthochinons erkannt und ist bereits synthetisch zugänglich. Es liefert, mit Zinkstaub destilliert, Naphthalin: BERNTHSEN und SEMPER (8). Man extrahiert es aus trockenen reifen Nußschalen mit Äther. Nach BRISSEMORET und COMBES (9) ist Juglon in allen grünen Teilen des Walnußbaumes präformiert, auch in Zweigen und Fruchtschale. Die Substanz ist bei den Juglandaceen sehr verbreitet. Chloroformextrakt aus unverletzten Blättern scheidet einige Stunden nach dem Einengen rotgelbe Nadeln von Juglon aus. Beim Trocknen der Blätter verschwindet das Juglon, ebenso aus der Fruchtschale. In Alkalien löst sich Juglon mit purpurvioletter Farbe; Juglonlösungen färben die Haut braun. Zur Darstellung benutzte BRISSEMORET (10) die Fällbarkeit von Juglon durch Nickelacetat, womit es wie andere Oxychinone eine blaue Färbung und Niederschlag gibt.

BERNTHSEN (11) kam zuerst auf Grund der Tatsache, daß Juglon die Eigenschaften eines Chinons, Phenols oder einer Säure hat, und der Zusammensetzung $C_{10}H_6O_3$ entspricht, zur Meinung, daß es sich um ein Oxynaphthochinon handle, was durch BERNTHSEN und SEMPER, wie durch

---

1) E. SCHMIDT, Just (1879), I, 27. — 2) PASQUALE, Ebenda (1880), I, 45. — 3) v. HÖHNEL, l. c. — 4) M. WINCKEL, Pharm.-Ztg., *50*, 453 (1905). — 5) ERLENMEYER, Lieb. Ann., *137*, 346. C. GRAEBE, Ber. chem. Ges., *1*, 36 (1868). Schicksal von Naphthalinderivaten im Tierkörper: T. KIKKOJI, Biochem. Zstch., *35*, 57 (1911). Übersicht über pflanzliche Naphthochinonkörper: J. W. BRANDEL, Pharm. Rev., *25*, 332 (1907). — 6) A. VOGEL jun. u. REISCHAUER, Neu. Repert. Pharm., *5*, 106; *7*, 1. — 7) PHIPSON, Compt. rend., *69*, 1372; Chem. News, *52*, 39 (1886). — 8) BERNTHSEN u. SEMPER, Ber. chem. Ges., *18*, 203 (1885). — 9) BRISSEMORET u. R. COMBES, Compt. rend., *141*, 838 (1905); Soc. Biol., *65*, 497 (1908). — 10) Dieselben, Journ. Pharm. et Chim. (6), *25*, 53 (1907). COMBES, Bull. Soc. Chim. (4), *1*, 800 (1907). BRISSEMORET u. COMBES, Soc. Biol., *59*, 583 (1905). — 11) BERNTHSEN, Ber. chem. Ges., *17*, 1945 (1884); *18*, 203 (1885); *19*, 164 (1886); *20*, 934 (1887). REISCHAUER, Ebenda, *10*, 1542 (1877).

Mylius (1) bestätigt wurde. Mit verdünnter HNO_3 liefert Juglon Dinitro-α-Oxyphthalsäure oder Juglonsäure; es ist somit ein 5-Oxy-α-Naphtho-

OH O

chinon . Aus Dioxynaphthalin kann man durch Oxydation

O

mit Chromsäuregemisch synthetisch Juglon gewinnen. In den grünen Walnußschalen scheint ein Hydrojuglon-Glucosid vorzukommen. Mylius gewann aus grünen Walnußschalen ein α- und β-Hydrojuglon, $C_{10}H_8O_3$ mit drei (OH)-Gruppen (2).

Mikrochemisch hat Tunmann (3) die Fällung des Juglons mit Kupferacetat angewendet; auch die Sublimationsmethode war sehr brauchbar. Es ist in allen Geweben der jungen Früchte nachzuweisen; die farblosen Zellen enthalten Hydrojuglon, die gelbgefärbten Juglon.

Eine dem Juglon ähnliche Substanz ist nach Bettink (4) in der Wurzel der Apocynacee Ophioxylum serpentinum enthalten; Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_6$.

In einem südamerikanischen Bignoniaceenholz, dem Lapachofarbholz, fand Paternò (5) eine krystallinische Säure $C_{15}H_{14}O_3$, welche mit Zinkstaub destilliert Naphthalin gibt. Diese Lapachosäure ist nach Hooker und Greene (6) identisch mit Arnaudons (7) „Taigusäure" aus Paraguay-Taiguholz und mit dem Greenhartin aus Surinam-Grünholz. [Stein (8)]. Hooker fand dieselbe Substanz im südafrikanischen „Bethabanaholze". Das Surinam-Grünholz kommt nach Bloemendal (9) von der Bignoniacee Tecoma Leucoxylon und der Lauracee Nectandra Rodiaei. Diese Stoffe sind nun alle, wie auch Oesterle (10) gefunden hat, identisch mit dem Tecomin aus verschiedenen Tecoma-Arten. Der Farbstoff des Holzes von Tecoma radicans wurde zuerst durch Lee (11) als Tecomin beschrieben. Vielleicht gehört auch der Farbstoff der Blätter von Bignonia Chica hierher (12) und das von Perkin und Briggs (13) aus dem Holze der Jacaranda ovalifolia angegebene Jacarandin $C_{14}H_{12}O_5$. Nach den Forschungen von Paternò und Hooker (14) ist Lapachol oder Tecomin aufzufassen als ein Oxy-Amylen-

O

Naphthochinon der Konstitution $\cdot CH_2 \cdot CH : C<^{CH_3}_{CH_3}$.

$\cdot OH$

O

1) Mylius, Ber. chem. Ges., *18*, 463 u. 2567 (1885). — 2) Isomerie der Hydrojuglone: Willstätter u. Wheeler, Ebenda, *47*, 2796 (1914). Halogenderivate von Juglon: Wheeler u. Scott, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 833 (1919). — 3) O. Tunmann, Pharm. Zentr.Halle, *53*, 1005 (1912). Pflanzenmikrochemie, p. 219 (Berlin 1913). H. Molisch, Mikrochemie d. Pflanze, Jena 1913, p. 146. — 4) W. Bettink, Rec. trav. chim. Pays Bas, *8*, 319 (1890); Ber. chem. Ges., *23*, Ref. p. 65. — 5) E. Paternò, Ber. chem. Ges., *12*, 2369 (1879). — 6) Hooker u. Greene, Ebenda, *22*, 1723 (1889). S. Sadtler, u. Rowland, Amer. Journ. Pharm., *53*, 49 (1881): „Beth-a-barra"-Holz. — 7) Arnaudon, Compt. rend., *41*, 152. — 8) Stein, Journ. prakt. Chem., *99*, — 9) W. H. Bloemendal, Pharm. Weekbl., *43*, 678 (1906). — 10) O. A. Oesterle, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *50*, 529 (1912); Arch. Pharm., *251*, 301 (1913). — 11) T. H. Lee, Proc. Chem. Soc., *17*, 4 (1901). — 12) Boussingault, Ann. Chim. et Phys. (2), *27*, 315 (1824). — 13) A. G. Perkin u. S. H. Briggs, Proc. Chem. Soc., *18*, 11 (1902); Journ. Chem. Soc., *81*, 210 (1902). — 14) Hooker, Journ. Chem. Soc., *69*, 1355 (1896).

Mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, liefert es ein Chinon, Lapachonon $C_{16}H_{16}O_2$. Dieses kommt nach CROSA und MANUELLI (**1**) im Lapachoholze gleichfalls vor. Die Lösung von Lapachonon färbt sich am Lichte dunkel und entfärbt sich wieder im Dunkeln. Das Moah-holz von Illipe longifolia (oder latifolia) enthält nach MATTHES und SCHREIBER (**2**) Lapachonon, hingegen das ebenfalls hautreizende Eigenschaften besitzende Holz von Tectona grandis (Teak-holz) weder Lapachol noch Lapachonon. Lapachol ist zugegen im Holz von Tecoma araliacea und im Greenheart-holz von Bignonia Leucoxylon, zugleich mit Harzen von hautreizenden Eigenschaften. Lapachol findet sich ferner nach der Angabe von BOURNOT (**3**) im Kernholze der Avicennia tomentosa aus der Familie der Verbenaceen. Mikrochemisch läßt sich das Lapachol nach TUNMANN (**4**) mittels Sublimation nachweisen. Die Lokalisation in den Geweben wurde mittels Ammoniak festgestellt; das Lapachol tritt nur in den Gefäßen auf, nicht in den Libriformfasern. Nach RENNIE (**5**) enthalten die Samen von Lomatia ilicifolia R. Br. und longifolia R. Br. aus der Gruppe der Proteaceen Hydroxylapachol $C_{15}H_{14}O_4$, einen gelben Farbstoff, welcher nach HOOKER (**6**) jedoch als Derivat des Isolapachols von der Konstitution

O
· CH : CH · C(OH)(CH_3)(CH_3)
· OH
O

aufzufassen ist. Aus den Knollen der Drosera Whitakeri isolierte RENNIE (**7**) einen roten Farbstoff $C_{11}H_8O_5$ und ein gelbes Pigment $C_{11}H_8O_4$. Beide sollen Derivate von Naphthochinon sein, und zwar der orangegelbe Farbstoff ein Trihydroxymethylnaphthochinon. Über Chinone bei Drosera, Dionaea und Nepenthes sind auch die Angaben von BRISSEMORET und COMBES (**8**) einzusehen. Mikrochemisch wurden diese Stoffe bei Drosera und Dionaea durch FÜNFSTÜCK und BRAUN (**9**) untersucht. Der „leicht kristallisierbare Gerbstoff" aus Dionaea, von dem MOLISCH (**10**) berichtet, ist wohl, was dieser Forscher nicht berührt, mit einem Naphthochinon identisch.

Die Angaben KASSNERS (**11**), daß im fetten Hirseöl eine Substanz der Zusammensetzung $C_{10}H_{13}.(OCH_3).C_2H_4$, Panicol, vorkomme, welche als Naphthalinderivat aufzufassen sei, sind unbestätigt geblieben.

---

1) CROSA u. MANUELLI, Atti Acc. Linc. (1895), II, 250; Chem. Zentr. (1900), II, 727; (1901), I, 114; Lapachononderivate: C. MANUELLI, Acc. Linc. (5), *22*, II, 686 (1913). L. MONTI, Gazz. chim. ital., *45*, II, 51 (1915). — **2**) MATTHES u. SCHREIBER, Ber. pharm. Ges., *24*, 385 (1914). E. SCHREIBER, Dissert. Jena 1915. — **3**) K. BOURNOT, Arch. Pharm., *251*, 351 (1913). — **4**) TUNMANN, Apoth.-Ztg., *30*, 50 (1915). — **5**) RENNIE, Chem. News, *72*, 57 (1895); Journ. Chem. Soc. (1895), I, 784. — **6**) HOOKER, Ebenda, *69*, 1381 (1896). — **7**) E. H. RENNIE, Ebenda (1893), I, 1083; Amer. Journ. Pharm. (4), *18*, 263 (1887). — **8**) BRISSEMORET u. R. COMBES, Soc. Biol., *59*, 583 (1905). — **9**) FÜNFSTÜCK u. BRAUN, Ber. bot. Ges., *34*, 160 (1916). — **10**) MOLISCH, Ebenda, *33*, 447 (1915). — **11**) G. KASSNER, Arch. Pharm., *226*, 536 u. 1002 (1888).

Achtundsechzigstes Kapitel: Weniger bekannte omnicellulär verbreitete stickstofffreie Endprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels.

§ 1.

Die Saponoide.

Von den in diesem Kapitel zu berührenden Substanzen, welche weitaus zum größten Teile in das Gebiet der cyclischen Kohlenstoffverbindungen gehören, besitzen die glucosidischen Saponoide die größte Verbreitung. Schon 1892 zählte WAAGE (1) über 200 Pflanzenarten aus zahlreichen Familien auf, welche als saponinhaltig erkannt waren, und SCHAER (2) erwähnte über 70 Familien, in denen Saponoide nachgewiesen sind. Die Saponoide sind Stoffe, die besonders in Rinden, Früchten, Rhizomen und Wurzeln vorkommen; sie fehlen aber auch krautigen Teilen, sowie dem Embryo und Nährgewebe der Samen nicht. Die Gruppe der Saponine wurde schon 1811 durch BUCHHOLZ aufgestellt, der Name soll von GMELIN herrühren (1819) (3). Alle Saponoide sind in Wasser leicht löslich, ihre Lösung aber von ausgeprägt kolloidem Charakter: opalescent, viscös, stark schäumend, doch nicht leicht gerinnbar (4). Die Oberflächenaktivität ist im Vergleich zu den sonst auffallend seifenartigen Eigenschaften der Lösung nicht sehr bedeutend, jedenfalls viel geringer als bei Seifenlösungen. Saponinlösungen sind schlecht dialysierbar und halten feine Niederschläge in Suspension. Sie lassen sich durch Ammoniumsulfat aussalzen. Starker Alkohol fällt alle Saponine als amorphe Niederschläge. Es handelt sich bei den Saponinen in der Regel um toxische Substanzen, die vielfach von Naturvölkern als Gifte beim Fischfang benutzt werden. Sie wirken typisch als Hämolytica, und Cholesterin hebt ihre hämolytische Wirkung auf (5). KOBERT (6) hat aber gezeigt, daß einer Reihe von jüngst nachgewiesenen Saponinen, wie jenen aus Beta und Spinacia, diese toxischen Eigenschaften fehlen. Die Saponinhämolyse ließ sich in vielen Fällen als Reagens zum Saponinnachweis vorteilhaft anwenden. Für Bacterien sind Saponine nach den Erfahrungen von FERMI (7) wenig schädlich, und auch für Phanerogamenzellen scheint nach eigenen Erfahrungen die Giftwirkung nicht sehr intensiv zu sein.

Genügend rein sind noch nicht viele Saponine dargestellt; die meisten sind nicht krystallisiert bekannt. Sie lassen sich durch Blei-

---

1) TH. WAAGE, Pharm. Zentr.Halle (1892), p. 657; (1893), p. 134. FRIEBOES, Beiträge z. Kenntnis der Guajacpräparate. Stuttgart 1903. — 2) E. SCHAER, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm. (1910), p. 645. Übersicht: M. SCHNEIDER, Ztsch. Österr. Apoth.Ver., *43*, 893 (1905). G. MASSON, Recherch. sur quelques plantes à saponine, Lons-le-Saunier 1910. R. KOBERT, Abderhaldens biochem. Handlexikon *7*, 145 (1912); Chem. Industrie, *39*, 120 (1916). Neuere Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen, I. Stuttgart 1916; Riedel-Arch., *3*, 42 (1914). — 3) Historisches: L. ROSENTHALER, Ber. pharm. Ges., *15*, 178 (1905). — 4) Oberflächenelasticität: S. A. SHORTER, Phil. Mag. (6), *11*, 317 (1906). — 5) F. RANSOM, Dtsch. med. Woch.sch., *27*, 194 (1901). W. HAUSMANN, Hofmeist. Beitr., *6*, 567 (1905). K. MEYER, Ebenda, *11*, 357 (1908). C. SORMANI, Ztsch. Unters. Nahr. u. Gen.mittel, *23*, 561 (1912). J. RÜHLE, Ebenda, 566; *27*, 192 (1914). SCHREUDER, Biochem. Ztsch., *88*, 363 (1918). — 6) R. KOBERT, Sitz.ber. Naturf. Ges. Rostock, *5* (1913). — 7) CL. FERMI, Zentr. Bakt., *10*, Nr. 13 (1891).

acetat, oder durch Extraktion mit kochendem Alkohol, aus dem Saponine beim Erkalten ausfallen, aus den Pflanzenmaterialien isolieren und bilden im reinsten Zustande ein amorphes weißes, heftig zum Nießen reizendes Pulver. Es ist oft sehr schwierig, die Saponoide von begleitenden Gerbstoffen völlig zu trennen. BOORSMA (1) erhielt gute Ergebnisse bei der Extraktion der Saponine durch Methylalkohol. Konzentrierte Schwefelsäure färbt Saponinlösungen rot; Zusatz von Essigsäureanhydrid verschärft diese Probe (2). Saponine geben auch die LAFONsche Digitalinprobe: nach Erwärmen in einer Mischung gleicher Teile konz. H_2SO_4 und Alkohol und Zusatz von 1 Tropfen $FeSO_4$-Lösung entsteht eine blaugrüne Färbung und Niederschlag. Die von VAMVAKAS (3) angewendete Probe: gelber Niederschlag mit dem NESSLERschen Reagens, später Graufärbung, ist für Saponoide nicht charakteristisch und ist wohl auf die Zuckerkomponente des Saponins zu beziehen (4). Sowohl die Schwefelsäureprobe, als die LAFONsche Probe lassen sich zum mikrochemischen Saponinnachweis verwenden (5). COMBES (6) wies Saponin mikroskopisch durch die Barytfällung und darauffolgende Fixierung des Niederschlages mit Kaliumbichromat nach. Über die Lokalisation in einzelnen Saponindrogen sind Angaben von REICH zu vergleichen.

Nach der elementaren Zusammensetzung der Saponine haben FLÜCKIGER. und besonders KOBERT (7), es versucht, allgemeine Saponinformeln aufzustellen. Nach KOBERT kann man eine große Reihe von Saponinen der Formel $C_nH_{2n-8}O_{10}$ einordnen; allerdings werden häufig nur Annäherungswerte erhalten. Auch ist man oft genötigt, Vielfache von Gliedern dieser Reihe anzunehmen. Nach KOBERT liegen über 30 der bekannten Saponine zwischen den Werten für $n = 15$ und 30. Einige andere lassen sich in einer Reihe unterbringen, welche eine Verallgemeinerung der Formel $C_{51}H_{86}O_{28}$ für das Digitonin darstellt, $C_nH_{2n-16}O_{28}$. Für das Saponin aus Luzerne gibt jedoch JACOBSON (8) Stickstoffgehalt an; dasselbe soll der Formel $C_{27}H_{37}NO_{16}$ entsprechen, und bei der Hydrolyse einen N-haltigen Paarling $C_{18}H_{18}NO_{10}$ neben Glucose liefern.

Hydrolytisch lassen sich alle Saponoide in Zucker und Aglucone spalten, die man als Sapogenine zusammenfaßt. KRUSKAL (9) hat zuerst gefunden, daß nicht nur d-Glucose, sondern auch d-Galactose als Spaltungsprodukt der Saponine auftreten kann. Später wurden Pentosen und Methylpentosen als häufige Abbauprodukte der Saponine erkannt. ROSENTHALER (10) fand, daß Pentosenreaktionen bei Saponinen sehr verbreitet zu erhalten sind. Falls die Spaltung nicht von Anfang an mit sehr energischen Mitteln ins Werk gesetzt wird, erhält man nach den Er-

---

1) BOORSMA, Chem. Zentr. (1902), II, 470. Darstellungsmethoden: R. KOBERT, Handb. biochem. Arb.meth. von Abderhalden, *2*, 970 (1910). KRAUSS u. HOFMANN, Chem. Zentr. 1919, IV, 1053. — 2) K. SAGEL, Pharm. Zentr.Halle, *55*, 268 (1914). Saponinreaktionen: C. REICHARD, Ebenda, *51*, 1199 (1910). — 3) J. VAMVAKAS, Ann. Chim. analyt., *11*, 161 (1906). — 4) L. ROSENTHALER, Pharm. Zentr.Halle, *47*, 581 (1906). — 5) Mikrochem. H_2SO_4-Probe: T. HANAUSEK, Chem. Zentr. (1892), II, 633. O. TUNMANN, Pharm. Zentr.Halle, *49*, 61 (1908). Lafonsche Probe: A. ROSOLL, Monatsh. Chem., *5*, 94 (1884). M. REICH, Sitz.ber. Naturf. Ges. Rostock (2), *5* (1913). — 6) R. COMBES, Compt. rend., *145*, 1431 (1907). Zur Mikrochemie ferner O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie (1913), p. 388. H. MOLISCH, Mikrochemie d. Pfl. (1913), p. 176. — 7) KOBERT, Pharm. Post, *25*, 1141 (1892). Die Saponine, Stuttgart 1904; Unna-Festschrift, I, p. 161 (1911). FLÜCKIGER, Arch. Pharm., *210*, 532 (1877). SCHAER u. WEIL, Biol. Zentr., *21*, 455 (1901); Bot. Zentr., *89*, 171 (1902). L. WEIL, Arch. Pharm., *239*, 363 (1901). — 8) C. A. JACOBSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 640 (1919). — 9) N. KRUSKAL, Chem. Zentr. (1891), II, 543. — 10) L. ROSENTHALER, Arch. Pharm., *243*, 247 (1905).

fahrungen von KOBERT stets intermediäre, weniger lösliche Glucoside als Spaltungsprodukte, die als „Anfangssapogenine" (Prosapogenin) bezeichnet wurden. Dieselben sollen nahezu auf die allgemeine Formel $C_nH_{2n-6}O_7$ stimmen. Beim Erhitzen unter Druck wird daraus nochmals Zucker abgespalten, und man erhält das „Endsapogenin", gleichbedeutend mit Sapogenol von HESSE (1), von der Formel $C_nH_{2n-6}O_2$, und Produkte, die als Oxysapogenole $C_nH_{2n-6}O_3$ angesehen werden können. Der ganze Vorgang ist noch wenig klar. Beim Erhitzen der Sapogenine mit Laugen findet KOBERT eine Abspaltung von Fettsäurekomplexen, wodurch die physiologische Wirkung der Substanzen stark herabgesetzt wird. Nach VAN DER HAAR (2) sollen auch terpenartig riechende Bestandteile bei der Hydrolyse erscheinen. Das Hederagenin von Epheusaponin gibt, mit Zinkstaub destilliert, nach diesem Forscher Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$; er betrachtet auch die violette Schwefelsäurereaktion als eine Terpenkernreaktion.

Bei der schwierigen Reindarstellung der Saponine bedürfen alle diese Angaben der sorgfältigsten Nachprüfung. Für die Sapogenine aus Sapindus- und Aesculussaponin nimmt WINTERSTEIN einen Naphthalinkern an (3). Nach einer Patentschrift von HOFFMANN-LAROCHE (4) soll es durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren bei höchstens 37° auf Saponin gelingen, Pentoside darzustellen, die die hämolytische Wirkung von Saponin nicht mehr besitzen. Solche ungiftige Saponine konstatierte aber KOBERT auch als natürliche Vorkommnisse bei Guajacum, Glycyrrhiza, Beta. Aus dem Saponin von Sapindus utilis stellten WINTERSTEIN und BLAU (5) d-Fructose, Arabinose und Rhamnose dar, während d-Glucose nicht erhalten werden konnte. Das Saponin aus Aesculus lieferte wieder d-Glucose, Fructose und Arabinose. Galactose ist von RUPP (6) als Spaltungsprodukt des Quillajasaponins sichergestellt, während die Pentose sich nicht charakterisieren ließ. Glucuronsäure ist ebenfalls als Sapogenin-Paarling beobachtet.

Zur quantitativen Bestimmung der Saponine verwendete CHRISTOPHSON (7) die Ausfällung mit Barytwasser. Nach Zerlegung des Saponinbarytes kann man entweder die Ba- oder die Sapogeninbestimmung durch Wägung vornehmen. Das Verfahren von KORSAKOW (8) besteht in der Wägung als Sapogenin nach der Spaltung. ROSENTHALER (9) bestimmt rationell das Anfangssapogenin (Prosapogenin) durch Wägung. In Quillajarinde ergab sich 8,82% Saponin, in Saponariawurzel 13—15%, in „Saponaria rubra" 4—5%, in Agrostemmasamen 6,5%. In Sarsaparillawurzel fand OTTEN (10) bis 3,4% Saponin.

Nach den mikrochemischen Untersuchungen von ROSOLL und HANAUSEK kommen die Saponine im Zellsaft gelöst, vor, hauptsächlich in den Parenchymzellen von Rinde, Holz und Markstrahlen. Über die Physiologie der Saponine sammelte WEEVERS (11) beim Samen von Aesculus

---

1) O. HESSE, Lieb. Ann., *261*, 371 (1891). — 2) A. W. VAN DER HAAR, Arch. Pharm., *251*, 217 (1913); Chem. Weekbl., *11*, 214 (1914); Biochem. Ztsch., *76*, 335 (1916). — 3) WINTERSTEIN u. MAXIM, Helv. chim. act., *2*, 195 (1919). — 4) F. HOFFMANN-LA ROCHE, Biochem. Zentr., *16*, 520 (1913). — 5) E. WINTERSTEIN u. H. BLAU, Ztsch. physiol. Chem., *75*, 410 (1911). H. BLAU, Dissert. Zürich (1911). — 6) E. RUPP, Verhandl. Naturf. Vers. (1904), II, *1*, 203. — 7) J. CHRISTOPHSON, Arch. Pharm. (1875). — 8) M. KORSAKOW, Compt. rend., *155*, 844 (1912). — 9) L. ROSENTHALER, Ztsch. Unters. Nahr. u. Gen.mittel, *25*, 154 (1913). Saponinnachweis: J. RÜHLE, Ebenda, *16*, 165 (1908). — 10) OTTEN, Dissert. Dorpat (1876). DRAGGENDORFF, Analyse von Pflanzen (1882), p. 65. Über quantitative Saponinbestimmung auch KRUSKAL, l. c. — 11) TH. WEEVERS, Jahrb. wiss. Bot., *39*, 243 (1903).

Erfahrungen. Nach diesem Forscher wird das Glucosid während der Keimung mit oder ohne Lichtzutritt verbraucht, und es hätte dementsprechend wenigstens die Zuckerkomponente als Reservestoff zu gelten. Beziehungen der Saponoide zu den dieselben häufig begleitenden Gerbstoffen sind unbekannt (**1**). Für den reifenden Samen von Agrostemma Githago sah KORSAKOW (**2**), daß sich das Saponin während der Reifung anhäuft, während es in anderen Organen der Pflanze kaum vorhanden ist. Es wird sich somit auf Kosten des zuströmenden Zuckers bilden müssen.

Die Liste der Saponoide hat sich in neuerer Zeit sehr erweitert, indem die Zugehörigkeit einer ganzen Reihe von Glucosiden, welche früher eine Sonderstellung einnahmen, zu den Saponinen wahrscheinlich ist.

Die Verbreitung der Saponine ist auf das Pflanzenreich beschränkt. Einige von Schlangen und Amphibien bekannte saponinartige Stoffe, wie das von FAUST dargestellte Ophiotoxin, unterscheiden sich durch wesentliche Merkmale (**3**).

Von den Kryptogamen sind Farne als Saponinpflanzen bekannt. GRESHOFF (**4**) wies viel Saponin in Gleichenia flabellata R.Br. nach, und Saponin in den Sporen von Davallia-Arten. KEEGAN (**5**) gibt an, daß Polytrichum commune eine Spur Saponin enthält; dies ist die einzige Angabe über Moose. Das von der Blaualge Oscillaria prolifica durch TURNER (**6**) angegebene „saponinartige Glucosid" ist höchst unsicherer Natur.

Von Gymnospermen sind saponinartige Stoffe aus den Blättern von Gnetum-Arten angegeben: DEKKER (**7**).

Monocotyledonen. — Palmae: aus den Fruchtkernen der Pseudophoenix vinifera Becc. gewann VAN SCHERPENBERG ein saures und ein neutrales Saponin; 0,6% des ersten und 1,03—1,32% des letzteren (**8**). Saponine aus Araceen: Saponin in Früchten und Blütenkolben von Arum italicum: SPICA und BISCARO (**9**). Nach SCHNEEGANS (**10**) beruht die Giftwirkung der Knollen von Arum maculatum auf Saponingegenwart. CHAULIAGET, HÉBERT und HEIM (**11**) bestätigten diese Angaben auch für Arisarum vulgare. Liliaceen: Yuccasaponin. Saponine, beobachtet in der Wurzel von Yucca filamentosa: MORRIS, V. SCHULZ (**12**), im Wurzelholz von Yucca angustifolia: ABBOTT (**13**), in der Wurzel von Y. baccata; HARVARD (**14**). Das Saponin aus Yucca radiosa soll der Formel $C_{37}H_{58}O_{20}$ entsprechen, seine Hydrolyse ergibt Glucose (oder Mannose). Das Saponin aus dem unterirdischen Teil von Y. filamentosa bildet braune amorphe Massen in den Leitbündeln; dieses Saponin $C_{24}H_{40}O_{14}$, soll Glucose und wahrscheinlich Glucuronsäure einschließen (**15**). Dracaenasaponin: Blätter von Dracaena arborea Lk.: MOELLER (**16**). Chamaelirin: Saponin aus der Wurzel

---

1) Vgl. KEEGAN, Chem. News, *106*, 181 (1912). — **2**) M. KORSAKOW, Compt. rend., *155*, 1162 (1912). — **3**) ED. SCHAER, Ztsch. allg. österr. Apoth. Ver., *51*, 523 (1913). — **4**) M. GRESHOFF, Kew Bull. (1909), p. 397. — **5**) KEEGAN, Chem. News, *112*, 295 (1915). — **6**) B. TURNER, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 1402 (1916). — **7**) J. DEKKER, Pharm. Weekbl., *46*, 16 (1909). — **8**) A. L. VAN SCHERPENBERG, Chem. Weekbl., *13*, 862 (1916). — **9**) SPICA u. BISCARO, Gazz. chim. ital., *15*, 238; Ber. chem. Ges., *18*, Ref. p. 665 (1886). — **10**) M. SCHNEEGANS, Journ. Pharm. Elsaß-Lothringen (1887), p. 529. — **11**) CHAULIAGET, HÉBERT u. HEIM, Compt. rend., *124*, 1368 (1897). — **12**) MORRIS, Amer. Journ. Pharm. (1895), p. 520. W. v. SCHULZ, Chem. Zentr. (1895), I, 352. RIJN, Glykoside (1900), p. 115. — **13**) H. ABBOT, Just (1887), II, 501. — **14**) HARVARD, Bull. Torrey Bot. Club, *12*, 120 (1885). — **15**) JOHNS, GEIGER u. VIEHOEVER, Journ. Biol. Chem., *24*, Nr. 3 (1916). CHERNOFF, VIEHOEVER u. JOHNS, Ebenda, *28*, 437 (1917). — **16**) A. F. MOELLER, Tropenpflanzer, *3*, 268 (1899).

von Chamaelirium luteum: GREENE (1). Saponine aus Arten von Muscari: WAAGE, Comosumsäure von CURCI (2). Saponin aus Chlorogallum pomeridianum Kth.: TRIMBLE (3). Saponin aus Paris quadrifolia, schon 1843 durch WALZ (4) bekanntgegeben. Es handelt sich um das glucosidische Paristyphnin $C_{38}H_{64}O_{18}$, welches zunächst in Zucker und Paridin $C_{16}H_{28}O_7$ hydrolysiert werden kann, das Paridin ist weiter in Zucker und das amorphe Paridol $C_{26}H_{46}O_9$ zu spalten. Auch andere Arten der Gattung Paris, sowie Trillium-Arten (5), und nach GRESHOFF (6) Medeola virginica sind Saponoidhaltige Pflanzen. Praktisch wichtig sind die Smilaxsaponine aus den offizinellen als Sarsaparilla bezeichneten Wurzeln. Als Parillin hatte schon 1824 PALLOTA (7) ein unreines Präparat des wirksamen Stoffes dieser Droge bezeichnet. FLÜCKIGER (8) fand das Parillin von der Zusammensetzung $C_{40}H_{69}O_{18}$ oder $C_{48}H_{85}O_{18}$, V. SCHULZ (9) gab die Formel $C_{26}H_{44}O_{10}$, $2\frac{1}{2}H_2O$. Das Parillin soll krystallisierbar sein. Sein Spaltungsprodukt, Parigenin $C_{14}H_{23}O_2$, krystallisiert ebenfalls; es gibt bei der Oxydation mit HNO_3 Pikrinsäure, Benzoesäure und Oxalsäure. SCHULZ entdeckte noch zwei andere Sarsaparillasaponine: Smilasaponin $5(C_{20}H_{32}O_{10})$ und Sarsaponin $12(C_{22}H_{36}O_{10})$. Aus Jamaika-Sarsaparilla von Smilax ornata Hook. f. isolierten POWER und SALWAY (10) ein Saponinglucosid Sarsapanin, krystallisierend, von der Formel $C_{44}H_{76}O_{20}$, welches bei 248° schmilzt. Bei der Hydrolyse ergibt es Glucose und ein Sapogenin $C_{26}H_{42}O_3$. Agavesaponin in den Blättern von Ag. heteracantha Zucc. und Morrisii Bak. (11). Aus Dioscorea Tokoro erhielt HONDA (12) das krystallinische Dioscin $C_{42}H_{38}O_9$, $3H_2O$ und das amorphe Dioscoreasapotoxin $C_{23}H_{38}O_{10}$. Saponingemisch aus Crocus-Zwiebeln: KOBERT (13).

Dicotyledonen. Artocarpussaponin: einer älteren Angabe zufolge „Seifenstoff" in den Früchten von Artocarpus (14). Nach BOORSMA (15) enthält Ficus hypogaea Saponin. Illiciumsaponin: im Sternanis fand SCHLEGEL (16) Saponin. Bei Ranunculaceen mehrfache Vorkommnisse. Melanthin ist das Saponin der Nigella-Arten; am meisten in den Blättern von Nigella sativa, weniger in den Wurzeln. Nig. damascena enthält nur Spuren von Saponin (17). Melanthin ist nach SCHULZ (18) $C_{29}H_{30}O_{10}$, nach der von KOBERT bevorzugten älteren Formel von GREENISH $C_{20}H_{33}O_7$; liefert bei der Hydrolyse Zucker und Melanthigenin. Nach KOBERT (19) hat das Nigellaglucosid den Charakter einer Säure und ist besser als Melanthinsäure zu bezeichnen. Das Saponin von Clematis Vitalba liefert nach TUTIN und CLEWER (20) Caulosapogenin $C_{42}H_{66}O_6$ und 2 Äqu. Glucose.

---

1) F. V. GREENE, Amer. Journ. Pharm., *50*, 250 u. 465 (1878). — 2) WAAGE, Pharm. Zentr.Halle (1892), p. 671. CURCI, Annal. di Chim. (1888), p. 314. — 3) TRIMBLE, Amer. Journ. Pharm., *62*, 600 (1890). — 4) WALZ, Berzelius Jahresber., *22*, 457 (1843); *24*, 529 (1845); Arch. Pharm., *225*, 1123 (1888). — 5) WAYNE, Mercks Jahresber., *5*, 312 (1892). REID, Amer. Journ. Pharm., *64*, 69 (1892). — 6) GRESHOFF, Med. 's Lands Plantentuin, *29*, 154 (1900). — 7) G. PALLOTA, zit. bei PLANCHE, Schweigg. Journ., *44*, 147 (1825). TUBEUF, Berzelius Jahresber., *13*, 319 (1834); *15*, 337 (1836). — 8) FLÜCKIGER, Arch. Pharm., *210*, 532. — 9) W. v. SCHULZ, Arbeit. Pharm. Inst. Dorpat, Stuttgart 1896. — 10) FR. B. POWER u. A. H. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *105*, 201 (1914). — 11) HARVARD, Bull. Torrey Bot. Club, *12*, 120 (1885). ROBINSON, Just (1899), II, 117. — 12) J. HONDA, Arch. exp. Pathol., *51*, 211 (1904). — 13) KOBERT, Chem.-Ztg., *41*, 61 (1917). — 14) RICORD MADIANNNA, Schweigg. Journ., *59*, 244 (1830). — 15) BOORSMA, Med. s'Lands Plantentuin, *31*, (1900). — 16) C. E. SCHLEGEL, Amer. Journ. Pharm., *57*, 426 (1885). — 17) GREENISH, Ber. chem. Ges., *13*, 1998 (1880); Pharm. Journ., *3*, 863 (1884). — 18) v. SCHULZ, Arbeit. pharm. Inst. Dorpat, *14*, 37 (1896). — 19) KOBERT, Saponinsubstanzen (1903). — 20) TUTIN u. CLEWER, Journ. Chem. Soc., *105*, 1845 (1914).

Zu den Saponinen sind auch die in Helleborus-Arten vorkommenden Glucoside zu ziehen. Im Rhizom und in den Basalblättern von Helleborus viridis, niger, foetidus, sind zwei toxische Glucoside vorhanden, die durch MARMÉ (1) zuerst dargestellt wurden. Helleborein ist besonders in H. niger zugegen, krystallisierbar, gibt mit konzentrierter H_2SO_4 eine hochrote Reaktion: KOBERT (2). Die Formel gab THAETER (3) mit $C_{37}H_{56}O_{18}$ an. Nach SIEBURG (4) ist aber die Zusammensetzung $(C_{21}H_{34}O_{10})_3$; Helleborein ist ein durch eine leicht abspaltbare Acetylgruppe ausgezeichnetes Saponin. Bei der Säurehydrolyse entsteht neben Traubenzucker blaues unlösliches Helleboretin $C_{19}H_{30}O_5$ und Essigsäure: HERLANDT (5). Außerdem wurde von SIEBURG Arabinose erhalten. SIEBURG trennte das Helleboretin in einen sauren und einen neutralen Körper; beiden soll ein Terpenradikal zugrundeliegen. Das Helleborin ist besonders in Hell. viridis reichlich vertreten, entdeckt von BASTICK (6), ist leichter in Äther löslich als Helleborein, krystallisiert, soll der Zusammensetzung $C_6H_{10}O$ entsprechen. Spaltungsprodukte sind Zucker und Helleboresin. Die Helleborusglucoside stehen in der Mitte zwischen den typischen Saponinen und der Digitoningruppe. Der mikrochemische Nachweis in den Geweben wurde von VANDERLINDEN (7) für die Helleborusglucoside mit α-Naphthol und H_2SO_4 versucht. Ist diese Reaktion einwandfrei, so würde die Lokalisation dieser Stoffe besonders in den äußeren Wurzelparenchymlagen anzunehmen sein. Nach DEKKER (8) ist auch Myristica (Muscatnuß) saponinhaltig. Für verschiedene Menispermaceen hat BOORSMA den Saponingehalt nachgewiesen.

Wichtige Saponinvorkommnisse knüpfen sich an die Reihe der Centrospermen. Caryophyllaceensaponine (9): Aus der Wurzel der Saponaria officinalis hat 1808 SCHRADER (10) das Glucosid dargestellt und als Saponin bezeichnet. SCHULZ (11) hat es Saporubrin genannt. Es ist noch ungewiß inwieweit es mit anderen Caryophyllaceensaponinen identisch ist. SCHIAPARELLI (12) nahm die Formel $C_{32}H_{54}O_{18}$ an, SCHULZ gab seinen Saporubrinpräparaten die Zusammensetzung $4(C_{18}H_{28}O_{10})$; er stellte davon Tribenzoylderivate her. Saponariawurzel enthält etwa 3½% Saponin. Andere Saponaria-Arten sind besonders im blühenden Kraute saponinhaltig (13). Lychnidin wurde das (chemisch noch nicht näher untersuchte) Saponin aus dem blühenden Kraute von Lychnis Flos cuculi genannt: SÜSS (14). Aus der weißen Seifenwurzel die meist von Gypsophila Struthium abgeleitet wird, wurde schon 1833 durch BUSSY und BLEY (15) ein Saponin dargestellt, das Struthiin genannt wurde. Da nun aber auch andere Gypsophila-Arten als Stammpflanzen der Handelsdroge im Laufe der Zeit in Betracht kamen, so zog es KOBERT vor, an stelle des älteren Namens die Bezeichnung Sa-

1) MARMÉ u. HUSEMANN, Lieb. Ann., *135*, 55 (1864). — 2) KOBERT, Chem. Zentr. (1895), I, 1045. — 3) K. THAETER, Arch. Pharm., *235*, 414 (1897). — 4) E. SIEBURG, Ebenda, *251*, 154 (1913). — 5) A. HERLANDT, Ber. chem. Ges., *15*, 544 (1882). — 6) W. BASTICK, Pharm. Journ., *12*, 74 (1853). — 7) E. VANDERLINDEN, Rec. Trav. Inst. Bot. Bruxelles, *5*, 135 (1901). — 8) J. DEKKER, Pharm. Weekbl., *46*, 16 (1909). — 9) Hierzu KORSAKOFF, Rev. gén. Bot., *26*, 226 (1914). — 10) Vgl. GROTTHUSS, Schweigg. Journ., *13*, 122 (1815). Nach KOBERT ist aber erst durch OVERBECK, Arch. Pharm., *177*, 134 (1854) der Stoff gereinigt dargestellt worden. — 11) W. v. SCHULZ, Chem. Zentr. (1897), I, 302, 446. — 12) C. SCHIAPARELLI, Ber. chem. Ges., *16*, 2930 (1883). — 13) ROSENTHALER, Realenzyklopädie d. Pharm., 2. Aufl, *11*, 111 (1908). — 14) P. SÜSS, Verh. Naturf. Ges. (1902), II, 667; Chem. Zentr. (1902), II, 1264. — 15) BUSSY, Ann. Chim. et Phys., *51*, 390 (1832). BLEY, Berzelius Jahresber., *13*, 316 (1834); Journ. prakt. Chem., *1*, 156 (1834). ROCHLEDER u. SCHWARZ, Lieb. Ann., *88*, 357 (1853).

ponalbin einzuführen. KRUSKAL (1) untersuchte das Saponin aus verschiedenen Gypsophila-Arten, und fand, daß bei der Hydrolyse Galactose auftritt. Sehr gefördert wurde die Chemie des Gypsophilasaponins durch ROSENTHALER (2), der konstatierte, daß ursprünglich ein Gemenge von zwei homologen Saponinen $C_{18}H_{28}O_{10}$ und $C_{19}H_{30}O_{10}$ vorliegt. Dieselben sollen nach KOBERT als Saponalbin und Methylsaponalbin geführt werden. Bei der Spaltung entstehen Galactose, Arabinose und Methylpentose, aber keine d-Glucose. Beim Erhitzen mit 3% H_2SO_4 wird zuerst ein krystallisierendes Prosapogenin abgespalten, vielleicht $C_{30}H_{48}O_{12}$, bei weiterem Erhitzen das Endsapogenin $C_{24}H_{34}O_5$. Letzteres liefert bei Oxydation mit alkalischem Permanganat Dimethylbernsteinsäure.

Nach ROSENTHALER sind noch viele andere Pflanzen der Gattungen Gypsophila, Silene, Dianthus, Melandryum und Lychnis saponinführend. Von allen kommt als gut untersucht nur Agrostemma Githago in Betracht. SCHARLING (3) nannte das von ihm zuerst aus dem Samen der Kornrade gewonnene Saponin Githagin. KRUSKAL (4), der das Agrostemmasaponin später genau untersuchte und analysierte, hielt es für eine einheitliche Substanz. BRANDL und MAYR (5) zeigten, daß das Githagosaponin analog wie Quillajasaponin aus einer durch neutrales Bleiacetat fällbaren Substanz von saurem Charakter besteht, die als Agrostemmasäure bezeichnet wurde, und einer dem Quillajasapotoxin vergleichbaren, die sich im Filtrate vom Bleiniederschlag findet, und für die der Namen Agrostemmasapotoxin zu gebrauchen ist. Aus den von BRANDL mitgeteilten Elementaranalysen berechnete KOBERT als die wahrscheinlichen Formeln für Agrostemmasäure $6(C_{19}H_{30}O_{10})$ und für Agrostemmasapotoxin $4(C_{19}H_{30}O_{10})$. Als Zucker werden bei der Hydrolyse Glucose, Galactose und Arabinose erhalten. Das Endsapogenin krystallisiert, hat Säurecharakter, gibt eine Kaliumverbindung, und entspricht der Formel $C_{30}H_{46}O_4$. Agrostemmasamen enthalten nach LEHMANN und MORI (6) über 6½% Saponin, auch BRANDL fand 6—7% Rohsapotoxin im Radensamen. Der Sitz des Saponins ist der Embryo, in Achsen- und Cotyledonarteilen. In den übrigen Teilen der Pflanze ist Saponin kaum vorhanden (7). Das Herniariasaponin aus Hern. hirsuta und glabra wurde von BARTH und HERZIG (8) als Oxysaponin bezeichnet, weil es bei der Hydrolyse in Zucker und Oxysapogenin $C_{14}H_{22}O_3$ zerfällt; doch ist das Herniariasapogenin offenbar ganz verschieden von Sapogenol.

Daß Chenopodiaceen Saponin führende Pflanzen sind, hat erst KOBERT (9) in neuerer Zeit nachgewiesen. So enthalten Zuckerrübe und Futterrübe, sowie die Samen von Beta Saponin, ebenso Spinacia und die Samen von Chenopodium ambrosioides. Diese Stoffe sind ungiftig. Wichtig war der Nachweis, daß das Betasaponin ein Glucuronester ist (10). Ebenso

---

1) KRUSKAL, Arbeit. Pharm. Inst. Dorpat, *6*, 15 (1891). Auch J. CHEVALIER u. L. GIROUX, Soc. Biol., *68*, 304 (1910). — 2) L. ROSENTHALER, Arch. Pharm., *243*, 496 (1905). ROSENTHALER u. K. T. STRÖM, Ebenda, *250*, 290 (1912). J. ZIMMERMANN, Dissert. Straßburg 1909. — 3) E. A. SCHARLING, Lieb. Ann., *74*, 351 (1850). — 4) KRUSKAL, l. c., p. 105. — 5) J. BRANDL, Arch. exp. Pathol., *54*, 245 (1906); *59*, 245 (1908); Landw. Vers.stat., *72*, 326 (1910). — 6) LEHMANN u. MORI, Arch. Hyg. (1889), p. 257. Nachweis im Getreidemehl: PETERMANN, Ann. Chim. et Phys. (5), *19*, 243 (1880). O. ROPP, Bot. Zentr., *126*, 461 (1914). — 7) M. KORSAKOW, Compt. rend., *155*, 1162 (1912). — 8) L. BARTH u. HERZIG, Monatsh. Chem., *10*, 161 (1889). Über Herniaria auch KOBERT, Neue Beitr. z. Kenntn. d. Saponinsubst., I. Stuttgart 1916. — 9) R. KOBERT, Sitz.ber. u. Abhandl. Naturf.Ges. Rostock, *5* (1913); Ztsch. Ver. dtsch. Zuck.Ind., (1914), p. 384. — 10) GONNERMANN, Biochem. Ztsch., *97*, 24 (1919). F. SCHULZ, Ztsch. Zuck.Ind. Böhm., *41*, 3 (1916).

sind die Quinoasäure und das neutrale Saponin aus Chenopodium Quinoa nach GONNERMANN Glucuronsäure abspaltende Saponoide. Die von SMOLENSKI angegebene Rübenharzsäure, welche an Glucuron gebunden ist, erwies sich als echtes Endsapogenin. Die Früchte von Phytolacca abyssinica enthalten nach KUENY (1) ein Saponin, welches bei der Spaltung amorphes Prosapogenin, Dextrose, Fructose und Galaktose liefert.

Im Safte von Viscum album wurde Saponin durch CHEVALIER (2) angegeben. Die Berberidacee Caulophyllum thalictroides enthält nach FR. B. POWER und A. H. SALWAY (3) in den unterirdischen Teilen „Caulosaponin" früher von LLOYD als Leontin beschrieben: $C_{54}H_{88}O_{17}$, $4H_2O$ krystallisiert, F 250—55°. Außerdem wurde als zweites Saponin das Caulophyllosaponin $C_{66}H_{88}O_{17}$ isoliert, das unter seinen Spaltungsprodukten l-Arabinose liefert. Reich an Saponinpflanzen ist die Ordnung der Leguminosen. Saponin in allen Teilen von Enterolobium Timbouva Mart., besonders im Pericarp: LICOPOLI (4). In der Rinde von Pithecolobium bigeminum Mart.: ROSENTHALER (5). Auch bei anderen Pithecolobium-Arten in Rinde und Früchten. In den Hülsen verschiedener Acacia- und Albizzia-Arten, wie Acacia delibrata Cunn.: BANCROFT (6); in Fruchtfleisch und Rinde von Acacia concinna DC. nach WEIL, BUYSMAN (7); in der Rinde von Ac. anthelmintica Baill.: MOUSSENIN, THIEL (8). In Samen und Rinde der Albizzia Saponaria DC.: GRESHOFF (9). Verschiedene Acacia -und Albizzia-Arten werden nach GRESHOFF wegen ihres Saponingehaltes zum Betäuben der Fische beim Fange verwendet. In Samen und Rinde von Entada scandens das von BOORSMA und von ROSENTHALER eingehend studierte Entadasaponin (10). BOORSMAS Präparat, für welches KOBERT die dem Digitonin homologe Formel $C_{52}H_{88}O_{28}$ annimmt, lieferte bei der vollständigen Spaltung Glucose, Galactose und Entadasapogenin $C_{28}H_{44}O_6$. ROSENTHALER hat offenbar ein von diesem verschiedenes Saponin untersucht, das er in zwei Stoffe, davon eine Substanz mit sauren Eigenschaften, trennen konnte. Man hätte nach KOBERT Entadasaponinsäure und neutrales Entadasaponin zu unterscheiden. Bei der Hydrolyse wurde ein Sapogenin $C_{30}H_{50}O_6$, erhalten, mit dem Digitogenin $C_{30}H_{48}O_6$ nahe verwandt. Auch andere Arten von Entada sind saponinführend. Saponin in der Wurzel der mexikanischen Calliandra Houstoni Bth.: POUCHET (11). Ferner in Rinde und Frucht von Tetrapleuron Thonningii Bth. sowie in der Rinde von Prosopis dubia H. B. K. und Xylia dolabriformis Bth. Von Caesalpinieen ist nach BOORSMA saponinhaltig Mezoneurum sumatranum W. u. A., ferner nach KOBERT die Rinde von Gymnocladus canadensis und die Hülsen von Gleditschia ferox und orientalis. Ein saponinartiger Stoff im Cambialsaft der Robinia Pseudacacia nach MOELLER (12). Medicago sativa: Das Saponin ist nach JACOBSON (13) N-haltig: $C_{27}H_{37}NO_{16}$, wirkt nicht hämolytisch, liefert bei der Hydrolyse ein Sapogenin $C_{18}H_{18}NO_{10}$ und Glucose; auch Pentose nachweisbar.

1) R. KUENY, Arch. Pharm., *252*, 350 (1914). — 2) J. CHEVALIER, Soc. Biol., *65*, 2 (1908). — 3) FR. B. POWER u. A. H. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *103*, 191 (1913). — 4) LICOPOLI, Just (1885), II, 446; (1887), I, 179; II, 501. — 5) L. ROSENTHALER, Ztsch. österr. Apoth.Ver., *44*, 147 (1906). — 6) BANCROFT, Amer. Journ. Pharm. (4), *18*, 446 (1887). — 7) L. WEIL, Arch. Pharm., *239*, 363 (1901). M. BUYSMAN, Apoth.-Ztg., *23*, 581; *24*, 43 (1908, 1909). — 8) THIEL, Journ. Pharm. et Chim. (1889), p. 67. — 9) M. GRESHOFF, Ber. chem. Ges., *23*, 3537 (1890). — 10) BOORSMA, Med. s'Lands Plantentuin, *52*, 63 (1902). J. MOSS, Pharm. Journ., *18*, 242 (1888). ROSENTHALER, Arch. Pahrm., *241*, 614 (1903). R. F. BACON u. H. T. MARSHALL, Phil. Journ. Sci., *1*, 1037 (1906). — 11) POUCHET, Just (1896), II, 477. — 12) W. MOELLER, Collegium 1918, p. 191. — 13) C. A. JACOBSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 640 (1919). Trigonella Foenum graecum: WUNSCHENDORFF, Journ. Pharm. et Chim. (7), *20*, 183 (1919).

In den Samen der Milletia atropurpurea Bth. fand GRESHOFF (1) Saponin; auch andere Milletia-Arten sind saponinhaltig, sowie Derris uliginosa. Aus der Wurzel von Phaseolus multiflorus stellten POWER und SALWLY (2) das Phaseosaponin $C_{50}H_{84}O_{20}$ dar, dessen Sapogenin der Formel $C_{26}H_{44}O_4$ entspricht. Phaseosaponin krystallisiert, F = 238°, und liefert bei der Spaltung Rhamnose.

Bei den Rosaceen sind Saponoide seltene Vorkommnisse. BOORSMA (3) fand Saponin in den Blättern von Eriobotrya japonica. Schon lange ist die Rinde der chilenischen Quillaja Saponaria als saponinreich bekannt, und auch andere Arten dieser Gattung sind nach KOBERT saponinhaltig. Nach STÜTZ (4) sind in Quillajarinde etwa 2% Saponin enthalten. KOBERT (5) schied zuerst das Quillajasaponin in zwei Fraktionen: die auch durch neutrales Bleiacetat fällbare Quillajasäure $C_{19}H_{30}O_{10}$ (?) und das nur durch basisches Acetat fällbare Sapotoxin $[C_{17}H_{26}O_{10}]_4$. Beide Körper sind nur amorph bekannt. Trotz mehrfacher späterer Untersuchung sind noch manche Punkte hinsichtlich der Quillajasaponine aufzuklären (6). Von Zuckerarten wurden bisher Galactose und eine Pentose als Spaltungsprodukte erkannt (7). Das Endsapogenin aus Sapotoxin entsprach der Formel $C_{14}H_{22}O_2$, und wurde von HESSE als Sapogenol bezeichnet.

Ein saponinartiges Glucosid aus der Rinde von Rubus villosus hat HARMS (8) als Villosin beschrieben. Vielleicht ist auch das aus der Gattung Gillenia bekannte Glucosid Gillenin (9) zu den Saponinen zu rechnen.

Weitere Saponinvorkommnisse: aus der Familie Linaceae wurde Roucheria Griffithiana Planch. durch DEKKER (10) als Saponinpflanze angegeben (Rinde). Zygophyllaceae: Fruchtfleisch von Balanites Roxburghii 7,2% nach WEIL (11). Guajacum officinale enthält in Jungholz und Rinde, aber auch in den Blättern Saponine: SCHAER und PAETZOLD, FRIEBOES (12). Die Samen sind ebenfalls saponinhaltig, Kernholz und Harz aber fast gar nicht. FRIEBOES isolierte aus Guajacrinde eine Saponinsäure und ein neutrales Saponin; vorwiegend fand er die erstere. Die in den Blättern enthaltenen Saponine sind vielleicht nicht damit identisch. Saponin fand FRIEBOES auch im Splint von Bulnesia Sarmienti Lor.

Rutaceae: Saponin in der Rinde von Walsura piscidia Roxb. nach BOORSMA (13). Polygalaceae: Schon QUEVENNE (14), welcher aus der Wurzel von Polygala Senega Saponin, das Senegin, zuerst isolierte, erkannte die Ähnlichkeit dieser Substanz mit anderen Saponinen. CHRISTOPHSON gewann 2,5% Saponin aus Senegawurzel. KOBERT und ATLASS (15) trennten ein saures und neutrales Polygalasaponin ab, Polygalasäure und Senegin.

---

1) GRESHOFF, l. c. — 2) FR. B. POWER u. A. H. SALWAY, Pharm. Journ. (4), *36*, 550 (1913). — 3) BOORSMA, Chem. Zentr., 1905, II, 978. — 4) E. STÜTZ, Lieb. Ann., *218*, 231 (1883); Ber. chem. Ges., *16*, 1685 (1883). COLLIER, Just (1879), I, 352. — 5) KOBERT, Arch. exp. Pathol., *23*, 233 (1887). — 6) P. HOFFMANN, Ber. chem. Ges., *36*, 2722 (1903). D. PACHORUKOW, Chem. Zentr. (1890), II, 515. W. BIELKIN, Ebenda (1889), I, 387. KRUSKAL, l. c. SCHIAPARELLI, l. c. — 7) E. RUPP, Verhandl. Naturf. Ges. (1904), II, *1*, 203. — 8) HARMS, Amer. Journ. Pharm. (1894), p. 580. G. A. KRAUSS, Ebenda (1889), Nr. 12. — 9) CURRY, Amer. Journ. Pharm. (1892), p. 513. WHITE, Ebenda, 121. — 10) J. DEKKER, Pharm. Weekbl., *46*, 16 (1909). — 11) L. WEIL, Arch. Pharm., *239*, 363 (1901). — 12) SCHAER, Chem. Zentr. (1902), I, 221. FRIEBOES, Beitr. z. Kenntn. d. Guajacpräparate. Stuttgart 1903. — 13) BOORSMA, Med. s'Lands Plantentuin, *31*, (1900). — 14) QUEVENNE, Journ. prakt. Chem., *12*, 427 (1837); Berzelius Jahresber., *17*, 309; *18*, 394 (1839). BOLLEY, Lieb. Ann., *90*, 211 (1854). — 15) KOBERT, Pharm. Zentr. Halle (1885), p. 631. J. ATLASS, Arbeit. Pharm. Inst. Dorpat, I, 57 (1888).

Die erstere hat vielleicht die Zusammensetzung $C_{22}H_{36}O_{10}$, das neutrale Senegin $C_{18}H_{28}O_{10}$. FUNARO (1) untersuchte das Saponin aus Polygala virginiana und gab ihm die Formel $C_{32}H_{52}O_{17}$. Über einen weiteren glucosidischen Bestandteil der Senegawurzel berichtete KAIN (2). Die javanische strauchige Polygala venenosa führt nach GRESHOFF und BOORSMA gleichfalls Saponin (3). Ferner enthält die Polygalacee Monina polystachya Saponin (4) und LENZ (5) gab für die Wurzelrinde von Securidaca longipedunculata Saponin an; auch hier ließ sich ein saures und ein neutrales Saponin unterscheiden. Frische Senegawurzel enthält nach ROSENTHALER (6) 10% Rohglucosid. Dieser Forscher konnte in Senegawurzel ein Enzym nachweisen, welches nicht nur auf Senegasaponin, sondern auch auf die Saponine aus Gypsophila und Sapindus wirksam war. Mikrochemisch wurde Senegasaponin durch TUNMANN (7) mit Hilfe der Schwefelsäurereaktion verfolgt.

Aesculussaponin in den Keimblättern von Aesculus Hippocastanum nach WEIL (8) 10%. Die Substanz wurde schon von FRÉMY (9) untersucht, später von SCHULZ (10). Die Zusammensetzung ist mit $C_{16}H_{24}O_{10}$ angegeben. Die von ROCHLEDER (11) aus unreifen Roßkastaniensamen gewonnenen Stoffe Argyraescin und Aphrodaescin sind nach MASSON (12) Gemenge der zwei in den Cotyledonen enthaltenen sauren Saponine Aesculinsäure (in Wasser unlöslich) und Aesculininsäure (wasserlöslich), die Aesculinsäure in Emulsion haltend. Die Hydrolyse der Aesculus-Saponine lieferte BOSSHARD (13) Glucose, Fructose, Galactose, wenig Pentose und Prosapogenin. Dieser Forscher fand in gekeimten Samen mehr Saponine als in ungekeimten und meint, sie würden bei der Keimung nicht zersetzt und seien als Reservestoffe anzusehen. Auch die Wurzel von Aesculus Pavia enthält Saponin. Nach WINTERSTEIN und BLAU (14) ergibt die Hydrolyse von Aesculussaponin l-Arabinose, Fructose und Glucose.

Sapindus-Saponine: Saponin ist reichlich in den Früchten verschiedener Sapindus-Arten: Saponaria L., inaequalis DC., marginatus, ferner nach WEIL S. Mukorossi Gärtn. (10,5%), nach GRESHOFF S. Rarak DC., nach TRABUT (15) in jenen von S. utilis sogar zu fast 38% enthalten. KRUSKAL gab dem Saponin aus dem Fruchtfleische von S. Saponaria, das er mit dem Quillajasapotoxin verglich, die Formel $C_{34}H_{54}O_{21}$; KOBERT änderte dieselbe in $C_{17}H_{26}O_{10}$ um. Dieses Saponin wird als Sapindussapotoxin geführt. Die von WEIL aus S. Mukorossii isolierte Substanz ist damit identisch. Dem von MAY (16) aus Sap. Rarak gewonnenen Saponin, Raraksaponin, wurde die Formel $C_{24}H_{42}O_{15}$ zugesprochen. Es ist im Mesocarpparenchym lokalisiert, und beträgt der Menge nach 13,5% der Fruchtschale. Bei der Spaltung ergibt es Sapogenin $C_{12}H_{18}O_3$, und je 1 Äqu. Hexose und Pentose.

---

1) A. FUNARO, Gazz. chim. ital., *19*, 21 (1889); Chem. Zentr. (1889), I, 676. — 2) J. KAIN, Pharm. Post, *31*, Nr. 6 (1898). — 3) GRESHOFF, Ber. pharm. Ges., *9*, 214 (1899). BOORSMA, l. c. — 4) Vgl. DRAGGENDORFF, Heilpflanzen, p. 349 (1898). — 5) W. LENZ, Arbeit. Pharm. Inst. Univ. Berlin, *10*, 177 (1913). — 6) L. ROSENTHALER, Ber. pharm. Ges., *22*, 267 (1912). — 7) O. TUNMANN, Pharm. Zentr. Halle, *49*, 61 (1908). — 8) WEIL, Dissert. Straßburg (1901). — 9) FRÉMY, Ann. Chim. et Phys. (2), *58*, 101 (1835). — 10) v. SCHULZ, Arbeit. Pharm. Inst. Dorpat. *14*, 107 (1896). — 11) ROCHLEDER, Sitz.ber. Wien. Ak., *45*, 675; *55*, 819. — 12) G. MASSON, Bull. sci. pharm., *25*, 65 (1918). — 13) G. A. BOSSHARD, Promotionsarbeit d. techn. Hochschule Zürich 1916; vgl. auch LAVES, Verh. Naturf.-Ges., 190[illegible], II, 660. — 14) E. WINTERSTEIN u. H. BLAU, Ztsch. physiol. Chem., *75*, 410 (1911). H. BLAU, Dissert. Zürich 1911. WINTERSTEIN u. MAXIM, Helvet. chim. act., *2*, 195 (1919). — 15) TRABUT, Pharm. Journ. (1896), p. 300. — 16) O. MAY, Arch. Pharm., *244*, 25 (1906). Samen von Pappea capensis: Chem. Zentr. 1920, IV, p. 298.

WINTERSTEIN und BLAU fanden bei der Untersuchung des Saponins aus Sap. utilis unter den Spaltungsprodukten keine Glucose, wohl aber d-Fructose, l-Arabinose und Rhamnose. Glucuronsäure wird nicht abgespalten (1). Das Sapogenin hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{28}O_3$ und enthält einen Naphthalinkern. Auch hier tritt dieses Endsaponin erst nach einer Reihe eingreifender Spaltungen auf.

Nach RADLKOFER (2) findet sich Saponin in den Früchten der allermeisten, wenn nicht aller Arten der Gattung Sapindus. Aber auch in der ganzen Verwandtschaft dieser Gattung, bei Sarcopteryx, Jagera, Trigonachras, Lepidopetalum, Blighia, ferner Guioa, Elattostachys, Harpullia, Xerospermum sind saponinführende Früchte, wie saponinhaltige Blätter gefunden. Nach DEKKER (3) enthält die Fruchtschale von Nephelium lappaceum Saponin. Saponinhaltig ist der Embryo im Samen von Filicium; bei Xerospermum acuminatum und Haplocoelum inopleum in einzelnen Zellen. Bei Otophora und Lepisanthes wurde nur in wenigen Arten Saponin gefunden. Saponin in den Blättern von Valenzuelia, in den Früchten von Blighia sapida, unbeschadet deren Eßbarkeit, in der Samenschale von Paullinia sorbilis, bei Arten von Serjania, Dodonaea, Harpullia, Magonia, Cardiospermum, Cupania (regularis Bl. nach GRESHOFF), Ganophyllum falcatum, und in den Samen von Dialopsis africana (4). Wahrscheinlich kommen den Sapindaceen verschiedene Saponinkörper zu, wie schon die Erfahrungen an Sapindus vermuten lassen.

Von Rhamnaceen wird Colubrina asiatica von GRESHOFF als Saponinpflanze angeführt. BOORSMA (5) fand eine Reihe von Elaeocarpaceen saponinhaltig: Blätter von Elaeocarpus grandiflora Sm., E. (Monocera) robusta (Miqu.). Sloanea javanica (Miqu.) soll zwei Saponine, A- und B-Sloanein, enthalten.

Für Euphorbiaceen sind relativ wenige Angaben über Saponine vorliegend. PECKOLT (6) erwähnt Saponin der Blätter von Jatropha multifida. Nach DEKKER (7) enthält die Rinde von Cleistanthus collinus Bth. Saponin. Nach BUYSMAN (8) kommt auch die Rinde von Baccaurea javanica M. Arg. (Adenocrepis Bl.) als saponinhaltig in Betracht. Man kennt ferner Saponine von Euphorbia helioscopia und Peplus, sowie von Mercurialis perennis (9).

Viele Saponinpflanzen gehören der Familie der Theaceae (Ternstroemiaceae) an. Der Samen der chinesischen Thea Sasanqua Thnb. (oleifera Ab.) enthält 10% Saponin: HUGH MACALLUM (10). Das Saponin der Samen von Thea japonica [MARTIN (11)] wurde als Camellin bezeichnet. In den reifen geschälten Samen von Thea sinensis fand WEIL 10% Thee-Saponin und 0,05% Teesaponinsäure. Auch die Astrinde führt Saponin, nicht aber das Blattgewebe. Damit ist wohl das von BOORSMA (12) aus den Samen der Thea assamica angegebene Assamin, das dort neben der glucosidischen Assamsäure angegeben wurde, identisch. Untersuchungen von HALBERKANN (13) haben gezeigt, daß das Assamin bei der Spaltung eine Reihe von

---

1) J. FIEGER, Biochem. Ztsch., *86*, 243 (1918). — 2) Vgl. die Zusammenfassung von KOBERT in Abderhaldens Biochem. Handlex., *7*, 211. — 3) J. DEKKER, Pharm. Weekbl., *45*, 1156 (1908). — 4) A. BEITTER, Ber. pharm. Ges. (1902), p. 213. — 5) BOORSMA, Med. s'Lands Plantentuin, *31* (1900). — 6) TH. PECKOLT, Ber. pharm. Ges., *16*, 176 (1906). — 7) J. DEKKER, Pharm. Weekbl., *46*, 16 (1909). — 8) M. BUYSMAN, Apoth.-Ztg., *23*, 581; *24*, 43 (1909). — 9) GONNERMANN, Biochem. Ztsch., *97*, 24 (1919). KOBERT, Chem.-Ztg., *41*, 754 (1917). — 10) HUGH MACALLUM, Pharm. Journ. (3), *14*, 21 (1883). HOLMES, Just (1895), II, 390. — 11) MARTIN, Arch. Pharm., *213*, 334 (1878). — 12) BOORSMA, Dissert. Utrecht 1891. HOOPER, Just (1895), II, 376. — 13) J. HALBERKANN, Biochem. Ztsch., *19*, 310 (1909). Für die Rhamnacee Helinus ovatus: GOODSON. Journ. Chem. Soc., *117*, 140 (1920).

Sapogeninen liefert, von denen das Sapogenin III der Formel $C_{33}H_{52}O_6$ entsprechen dürfte. Außerdem entstehen Galactose und Arabinose bei der Spaltung. Ferner ergaben sich Öle, die ein Gemisch von Sesquiterpenen und Sesquiterpenalkoholen darstellten. Das Assamin selbst dürfte die Zusammensetzung $3(C_{20}H_{32}O_{10})$ haben. Auch Fettsäurereste lieferte die Spaltung des Assamins, vielleicht Buttersäure.

Das Camellin der Samen von Thea japonica entspricht nach KETAMURA (**1**) der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_7$, ist krystallisierbar, und liefert bei der Spaltung Rhamnose. Andere Angaben über diese Substanz aus früherer Zeit weichen hiervon wesentlich ab (**2**). Besser untersucht ist sodann bezüglich Saponin Schima Noronhae, deren Rinde ein saures und ein neutrales Saponin enthält: Schimasaponinsäure und Schimasaponin von WEIL (**3**). Nach BOORSMA (**4**) enthalten alle Teile dieses Baumes Saponin. Ein davon verschiedenes Saponin fand dieser Forscher bei Schima Wallichii. Positive Befunde hinsichtlich Saponin gaben sodann Gordonia excelsa Bl., nach WEIL Stewartia pseudocamellia, Max., Ternstroemia gedehaensis T. u. B., Adinandra lampango Miq., Pyrenaria serrata Bl., Haemocharis (Laplacea) subintegerrima Miq.

BOORSMA zählt ferner die Dilleniacee Saurauia cauliflora DC. aus Java als Saponinpflanze auf.

Auch den Cactaceen fehlen Saponine nicht. HEYL (**5**) stellte ein Saponin aus Cereus gummosus Engelm. dar. Die Zusammensetzung dieses als Cereinsäure benannten Stoffes stimmt nach KOBERT genau mit jener von Yuccasaponin überein und es dürfte die Formel $C_{66}H_{116}O_{28}$ haben.

Lecythidaceae: SACK (**6**) fand Saponin in der Rinde von Lecythis amara Aubl. von Surinam. Von Barringtonia-Arten wurde schon durch GRESHOFF und WEIL Saponin angegeben; die Samen von B. Vriesei enthalten 8% Saponin. Das Barringtonin, welches VAN DEN DRIESSEN-MAREEUW (**7**) aus den Samen von B. speciosa Gärtn. isolierte, entsprach der Formel $C_{18}H_{25}O_7(OH)_3$, das daraus erhaltene Barringtogenin war $C_{10}H_{16}O_3$. Der in den Samen von Barr. Vriesei enthaltene Stoff wurde durch WEIL als Barringtoniasaponin beschrieben. Die Zusammensetzung entspricht einem unbestimmten Vielfachen der Formel $C_{18}H_{28}O_{10}$.

Araliaceae: Zuerst fand BOORSMA (**8**) zahlreiche javanische Araliaceen aus den Gattungen Aralia, Heptapleurum, Paratropis, Panax saponinführend. Im Rhizom von Panax repens Max. findet sich nach ROSENTHALER (**9**) nicht weniger als 20,8% Saponin, für welches der Name Panaxsaponin eingeführt worden ist. Dasselbe hat die Formel $C_{24}H_{34}O_4(OH)_6$, das Sapogenin daraus hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{22}O_4$. Unter den Spaltungsprodukten fanden sich l-Arabinose und Rhamnose. Als Panaquilon (**10**) wird das Saponin aus Panax Ginseng. C. A. Mayer bezeichnet, welches schon GARRIQUES (**11**) analysierte. Näheres über diese Substanz bringt KOBERTS Zusammen-

---

1) R. KETAMURA, Journ. Pharm. Chim. (7), *3*, 128 (1911). — **2**) KATZUYAMA, Arch. Pharm., *213*, 334 (1878). MAC CALLUM, Pharm. Journ., *14*, 21 (1883). HOLMES, Just 1895, II, 390. GRESHOFF, Apoth.-Ztg. (1893), p. 589. — **3**) L. WEIL, Dissert. Straßburg 1901. — **4**) W. G. BOORSMA, 'sLands Plantentuin, Bull. Nr. 21 (1904). — **5**) HEYL, Arch. Pharm. (1901), p. 451. — **6**) J. SACK, Chem. Zentr. (1906), I, 1106. — **7**) W. P. VAN DEN DRIESSEN-MAREEUW, Ebenda (1903), II, 841. Le Monde de Pharm. (1904), p. 25; Just (1904), II, 858. Ferner W. G. BOORSMA, Bull. Dep. Agr. Ind. Néerl., *16* (1908). — **8**) BOORSMA, Med. 'sLands Plantentuin, *31* (1900). — **9**) L. ROSENTHALER u. P. STADLER, Ber. pharm. Ges., *17*, 450 (1907). WENTRUP, Dissert. Straßburg 1908. INOUYE, Journ. Pharm. Soc. Japan (1902), 327. — **10**) J. FUJITANI, Arch. internat. Pharm. Thér., *14*, 353 (1906). — **11**) GARRIQUES, Lieb. Ann., *90*, 231 (1854). Ferner DAVYDOW, Pharm. Ztsch. Rußl., *29*, 97 (1890).

fassung. Die Formel wird von KOBERT mit $C_{64}H_{112}O_{28}$ angenommen. Araliin wurde von GRESHOFF (1) als ein Saponin erkannt: in Aralia spinosa L. in Rinde und Wurzel. Aus der Rinde von Aralia montana beschrieb BOORSMA (2) ein Saponin; derselbe Autor (3) fand in Blättern und Wurzel von Panax fruticosum ein solches Glucosid. Saponin in den Blättern von Trevesia sundaica: FLIERINGA (4). VAN DER HAAR (5) isolierte und studierte das von BOORSMA aus den Blättern von Polyscias nodosa Forst. angegebene Saponin genauer, und stellte fest, daß es der Formel $C_{25}H_{42}O_{10}$ entspricht. Bei der Spaltung liefert es ein krystallisiertes Endsaponin, ferner l-Arabinose und Glucose. Das Glucosid hat den Charakter einer Saponinsäure, nicht von neutralem Sapotoxin. Das krystallisierte Sapogenin hat die Formel $C_{26}H_{44}O_4$, und besitzt Lactoncharakter. In den Polyciasblättern findet sich ein spezifisch auf das Saponin wirksames Ferment. Auch die Lokalisation im Gewebe wurde durch VAN DER HAAR näher verfolgt. Nach demselben Forscher ist das aus Hedera Helix zu isolierende Saponin nicht mit dem Polysciassaponin gleich. Von dem Hederin wurden zwei Stoffe unterschieden. Das α-Hederin schäumt nicht in wässeriger Lösung. Es hat die Zusammensetzung $C_{41}H_{50}O_5 \cdot (OH)_5(OCH_3)$, $2H_2O$. Die Hydrolyse ergibt Hederagenin $C_{31}H_{50}O_4$, Arabinose und Methylpentose. Nach HOUDAS (6) soll es sich um Rhamnose handeln. Die früher als „Hederose" angegebene Zuckerart ist Arabinose. Das Hederagin gibt, mit Zinkstaub destilliert, ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. Krystallisierte Produkte aus Epheublättern gewann zuerst HARTSEN (7) [„Hederasäure" von DAVIES (8)]. KINGZETT (9) sprach dieselbe als Glucosid an. BLOCK (10) gewann diese Substanz aus Hederasamen.

Primulaceae. Cyclamensaponin, Cyclamin, kommt in einer ganzen Reihe von Cyclamen-Arten vor, wurde entdeckt durch SALADIN (11), der es als Arthanitin beschrieben hatte. MUTSCHLER sowie MICHAUD (12) gaben an, es krystallisiert erhalten zu haben, doch konnte es PLZAK (13) später nur amorph darstellen. Die ältere Cyclaminformel KLINGERS (14) $C_{20}H_{34}O_{10}$ wurde von PLZAK in $C_{25}H_{42}O_{12}$ abgeändert; KOBERT neigt sich dazu die Formel $C_{26}H_{56}O_{18}$ als richtige anzusehen. Nach MUTSCHLER würde Cyclamin durch Emulsin gespalten werden. Bei der Hydrolyse entsteht Cyclamiretin $C_{14}H_{22}O_2$, das als Endsapogenin aufzufassen ist, Hexose und Pentose; MICHAUD hatte ein Disaccharid, Cyclamose, als Spaltungsprodukt angesehen.

FUJITANI, Arch. int. Pharm., *14*, 355 (1905). ASAHINA, Journ. Pharm. Soc. Japan (1906), p. 549. Umbelliferae: Pimpinella-Saponin nach VESTLIN, Pharm. Zentr. Halle, *61*, 77 (1920).

1) GRESHOFF, Med. s'Lands Plantentuin, *19*, 86 (1900). HOLDEN, Ber. chem. Ges., *14*, 1112 (1881). J. K. LILLY, Ebenda, *15*, 2746 (1882). — 2) BOORSMA, Bull. Inst. bot. Buitenzorg, *14*, 24 (1902). — 3) BOORSMA, l. c. — 4) J. FLIERINGA, Pharm. Weekbl., *48*, 401 (1911); Arch. Pharm., *249*, 161 (1911). — 5) A. W. VAN DER HAAR, Pharm. Weekbl., *45*, 1184; Arch. Pharm., *247*, 213 (1909); *250*, 424 (1912); Dissert. Bern 1913; Pharm. Weekbl., *50*, 1350 (1914); Arch. Pharm., *251*, 632 (1914); Biochem. Ztsch., *76*, 335 (1916). J. HALBERKANN, Arch. Pharm., *252*, 187 (1914). — 6) HOUDAS, Compt. rend., *128*, 1463 (1899). — 7) HARTSEN, Arch. Pharm., *3*, 299 (1875). — 8) DAVIES, Pharm. Journ. (3), *8*, 205 (1877). — 9) KINGZETT, Ebenda, p. 206; auch VERNET, Bull. Soc. Chim. (2), *35*, 231; Compt. rend., *92*, 360 (1881). — 10) H. BLOCK, Arch. Pharm., *226*, 953 (1888). — 11) SALADIN, Journ. Chim. médic., *6*, 417 (1830). — 12) L. MUTSCHLER, Lieb. Ann., *185*, 214 (1877). G. MICHAUD, Chem. News, *53*, 232 (1886); Just (1887), I, 183. — 13) FR. PLZAK, Ber. chem. Ges., *36*, 1761 (1903). — 14) A. KLINGER, Sitz.ber. med.-phys. Soc. Erlangen, *2*, 23. HILGER, Arch. Pharm., *223*, 831 (1885). DE LUCA, Compt. rend., *87*, 297 (1878); Ber. chem. Ges., *12*, 374 (1879). TUFANOW, Arbeit. pharm. Inst. Dorpat, *1*, 100 (1888).

In der Kalischmelze spaltet Cyclamin Buttersäure und Ameisensäure ab. Auch Arten von Soldanella sind saponinführend: WAAGE (1); es ist nicht bekannt, ob es sich um einen mit Cyclamin identischen Stoff handelt. Nach MASSON (2) wäre das Saponoid aus Cyclamenknollen richtiger nach seinen Eigenschaften als Cyclaminsäure zu registrieren. Auch Primula officinalis enthält ein Saponoid, das MASSON (3) als Primulinsäure bezeichnet. Dieser als Primulin zuerst durch HÜNEFELD (4) aus der Wurzel von Primula officinalis gewonnene Stoff soll nach MUTSCHLER mit Cyclamin identisch sein. Nach WAAGE enthalten auch andere Primel-Arten dieses Glucosid. Das Sapogenin, welches MASSON als Primuligeninsäure führt, ist amorph, liefert jedoch krystallisierte Salze. Aus Anagallis arvensis gewann SCHNEEGANS (5) Saponin, und zwar eine saure und eine neutrale Fraktion, dem Quillajasaponin entsprechend.

Auch unter den Myrsinaceen sind Saponinpflanzen nicht selten. So sind Arten von Ardisia nach BOORSMA (6) in Blatt und Rinde saponinführend, ebenso Maesa pirifolia Miq. WEISS (7) studierte das in Samen und Rinde von Aegiceras majus enthaltene Saponin genauer; die Samen und Rindensaponine zeigen gewisse Differenzen. Als Formel wurde $C_{66}H_{90}O_{12}(OH)_{18}$ bestimmt. Die Spaltung ergab Galactose, Pentose, und ein nicht näher bekanntes Sapogenin.

Wichtige Saponinvorkommnisse betreffen die Gruppe der Sapotaceen. Die Samen von Illipe latifolia Engl. (Bassia latifolia Rxb.) wurden von WEIL als saponinhaltig erkannt. Das in den Blättern desselben Baumes von BOORSMA (8) gefundene Saponin scheint nicht mit dem Stoffe WEILS identisch zu sein. Illipe Malabrorum (Bassia longifolia L.) enthält in den Samen das als Mowrin bezeichnete Saponoid, welches eine digitalisartige toxische Wirkung hat. Das Mowrahmehl, die Preßrückstände aus den ölreichen Samen dieser Pflanze, kommt als Kraftfutter in den Handel, und enthält nach KOBERT fast 10% Saponin. Nach MOORE (9) hat Mowrin die Zusammensetzung $C_{51}H_{84}O_{32}$. SPIEGEL gibt dem Mowrin die Formel $C_{51}H_{78}O_{30}$, einem neu aufgefundenen schwerer löslichen Begleitsaponin die Zusammensetzung $C_{42}H_{68}O_{27}$ oder $C_{41}H_{66}O_{26}$. Die Hydrolyse ergab Arabinose und Fructose, sowie ein Sapogenin, MOOREs Mowrasäure. Letztere ließ sich zerlegen in eine krystallisierte Mowragensäure $C_{19}H_{28}O_5$ und die amorphe Mowrageninsäure $C_{19}H_{30}O_6$, zwei naheverwandte Körper. Als Maclayin beschrieb SPIEGEL (10) ein Saponin aus den Samen von Illipe Maclayana. Auch das Omphalocarpin aus den Früchten von Omphalocarpum procerum P. B.: NAYLOR (11), dürfte den Saponoiden zuzurechnen sein. Aus den Samen von Achras Sapota L. gewannen BOORSMA (12) und MICHAUD (13) Saponin, für welches der erstgenannte Autor den Namen Achrassaponin einführte, während es MICHAUD als Sapotin bezeichnet. Fruchtfleisch und Blätter scheinen nicht konstant und nur wenig von diesem

1) WAAGE, Pharm. Zentr.Halle (1892), Nr. 45. — 2) G. MASSON, Bull. Sci. Pharm., *18*, 477 (1912). — 3) Ebenda, p. 699. KEEGAN, Chem. News, *114*, 74 (1916). — 4) HÜNEFELD, Journ. prakt. Chem., *7*, 57 (1836); *16*, 141. — 5) SCHNEEGANS, Pharm.-Ztg. Rußland (1891), p. 534. — 6) W. G. BOORSMA, Chem. Zentr. (1905), II, 979. — 7) H. WEISS, Arch. Pharm., *244*, 221 (1906). — 8) BOORSMA, Bull. Inst. Bot. Buitenzorg, Nr. 14; Pharmakologie, Nr. 1, 31 (1902). — 9) B. MOORE, FR. BAKER-YOUNG, SOWTON, Pharm. Journ. (4), *29*, 364 (1909); Biochem. Journ., *5*, 94 (1910). SPIEGEL, Ber. pharm. Ges., *28*, 100 (1918). Auch WINTERSTEIN, Ztsch. physiol. Chem., *105*, 31 (1919). — 10) L. SPIEGEL, Chem.-Ztg., *20*, 970 (1896). — 11) NAYLOR, Pharm. Journ., *12*, 478 (1881). — 12) BOORSMA, Bull. Inst. Bot. Buitenzorg, l. c., p. 28. — 13) MICHAUD, Amer. Chem. Soc., *13*, 572 (1891); Ber. chem. Ges., *25*, 283.

Saponoid zu enthalten. Wenigstens gab PECKOLT (1) bestimmbare Mengen von Sapotin in Früchten und Blättern an, während BOORSMA das Saponin in Blättern kaum nachweisen konnte. Auch bezüglich der Krystallisierbarkeit und Formel weichen die Angaben der genannten Autoren voneinander ab. Verschiedene Vorkommnisse von Saponinen bei Arten von Sideroxylon: VAN RIJN, BOORSMA (2). Hierher gehört das von COTTON (3) dargestellte Arganin (= Sapotin?) aus Argania Sideroxylon R. u. Sch. Ferner Saponin bei einigen Arten von Chrysophyllum: Chr. Cainito L. enthält in den Samen Saponin: PECKOLT (4). Ebenso Chr. Roxburghii Don. nach BOORSMA (5). Hingegen führt die nahe verwandte Pradosia lactescens (syn. Lucuma glycyphloea, Chrysophyllum glycyphloeum) welche die Handelsdroge „cortex Monesiae" liefert, Saponin in der Rinde: Monesin nach DEROSNE, HENRY und PAYEN (6). Von Mimusops-Arten führt Saponin nach BOORSMA Mim. Elengi L. und M. Kauki L. in den Samen, welches mit dem Saponin aus Achras Sapota übereinstimmende Eigenschaften besitzt. Die Blätter sind saponinfrei. Nach FICKENDEY (7) enthalten auch die Früchte von Mim. Djave Engl. Saponin. Schließlich gehören nach BOORSMA Arten der Genera Palaquium und Payena zu den saponinführenden Pflanzen.

Styracaceae. Von Interesse sind die Angaben von ASAHINA und MOMOYA (8) über das Jegosaponin aus der Fruchtschale der Styrax japonica S. u. Z. Dasselbe hat die Zusammensetzung $C_{55}H_{80}O_{25}$, gibt bei der Hydrolyse neben d-Glucose auch Glucuronsäure. Ferner wurden isoliert ein α-Sapogenin $C_{33}H_{52}O_6$ und ein β-Sapogenin $C_{33}H_{52}O_7$. Bei der Verseifung wurde Bildung von Tiglinsäure und zweier Alkohole beobachtet.

Asclepiadaceae: Aus dem Rhizom von Cynanchum Vincetoxicum isolierte MASSON (9) ein Saponoid: Asclepiassäure, amorph, F 90—91°.

Solanaceae. Hier bestehen über das Vorhandensein von Saponoiden noch vielfach Zweifel. Für Solanum Dulcamara gibt MASSON (10) an, daß eine saponinartige nicht glucosidische Dulcamaretinsäure und eine glucosidische Saponinsäure, die Dulcamarinsäure, vorhanden ist. Früher wurde die Substanz als Dulcamarin geführt, dargestellt aus Sprossen, Blättern, Früchten und Wurzeln der Pflanze (11). Die Vorkommnisse bei anderen Solanum-Arten, ferner Acnistus arborescens Schlecht. (WAAGE) bedürfen noch näherer Untersuchung.

Apocynaceae: Von den hier vorkommenden, die Herztätigkeit stark beeinflussenden Glucosiden dürften in Hinkunft noch manche den Saponoiden zugerechnet werden. SIEBURG (12) studierte das Saponin aus den Samen von Strophanthus gratus, die Strophanthinsäure $(C_{21}H_{31}O_{10})_4$ und macht die bemerkenswerte Angabe, daß deren Reaktionen jenen der Phytosterine sehr ähnlich seien. Das krystallinische Strophanthigenin schmilzt bei 294° und hat die Zusammensetzung $(C_{12}H_{18}O_2)_2$. Weitere Mitteilungen über die Strophanthussaponine und deren toxikologische Eigenschaften finden sich in einer Arbeit von HESSEL (13).

---

1) PECKOLT, Ber. pharm. Ges., *14*, 36 (1904). — 2) VAN RIJN, Die Glykoside, Berlin 1900, p. 351. — 3) COTTON, Journ. Pharm., zit. bei RIJN, Glykoside (1900), p. 351. MOREAU u. LEULIER, Bull. sci. pharm., *25*, 81 (1918). — 4) TH. PECKOLT, Ber. pharm. Ges., *14*, 28 (1904). — 5) BOORSMA, l. c. — 6) DEROSNE, HENRY u. PAYEN, Lieb. Ann., *37*, 352 (1841). TSCHIRCH, Arch. Pharm., *246*, 246 (1908). — 7) E. FICKENDEY, Ztsch. angew. Chem., *23*, 2166 (1910). — 8) Y. ASAHINA u. M. MOMOYA, Arch. Pharm., *252*, 56 (1914). — 9) GEO. MASSON, Bull. Sci. Pharm., *18*, 85 (1911). — 10) G. MASSON, Ebenda (1912), p. 283. — 11) Lit. WITTSTEIN, Vierteljahrsschr. prakt. Pharm., *1*, 369 (1852). GEISSLER, Arch. Pharm., *207*, 289 (1875). DAVIS, Pharm. Journ. (4), *15*, 160 (1902). — 12) E. SIEBURG, Ber. pharm. Ges., *23*, 278 (1913). — 13) E. HESSEL, Sitz.ber. Naturf.Ges. Rostock (2), *5* (1913).

Scrophulariaceae. ROSENTHALER (1) stellte aus den halbreifen Früchten von Verbascum sinuatum L. ein Saponin dar. Ausbeute 6,13%. Diesem Verbascumsaponin wurde die Formel $(C_{17}H_{26}O_{10})_4$ gegeben; es enthält 3(OH)-Gruppen. Das Sapogenin krystallisiert, ist vielleicht dem Digitogenin isomer. Pentose wurde unter den Spaltungsprodukten nicht gefunden, die Hexose wird als d-Glucose bezeichnet. Der Sitz des Saponoids ist in den subepidermalen Schichten der Fruchtwand. Auch die Früchte von Verb. phlomoides und thapsiforme lieferten Saponin. Nach GRESHOFF (2) führt Limosella aquatica Saponin. Wichtig ist der durch die Untersuchungen von SCHMIEDEBERG (3) näher bekannt gewordene saponinartige Stoff der Digitalis purpurea, das Digitonin, über welchen wir besonders durch KILIANI (4) weitgehende Aufklärungen erhalten haben. Digitonin, zuerst als krystallinische, in Wasser wenig lösliche, durch Emulsin nicht spaltbare Substanz aus den Samen erhalten, findet sich auch in den anderen Organen dieser Pflanze, wie bei anderen Digitalis-Arten: ambigua, ochroleuca usw. Aus der Gefrierpunktserniedrigung und den beobachteten Spaltungen folgt, daß die frühere Formel $C_{27}H_{44}O_{13}$ doppelt zu nehmen wäre. Doch ist nach WINDAUS die Formel in $C_{55}H_{90}O_{26}$, $2H_2O$ abzuändern (5). Nach den Reaktionen ist das Digitonin ein wirkliches Saponin (6). Bei der Hydrolyse entsteht unter Abspaltung von d-Glucose und d-Galactose als Endprodukt Digitogenin $C_{30}H_{48}O_6$. KILIANI gab folgende Spaltungsgleichung: $C_{54}H_{92}O_{28} + 2H_2O = C_{30}H_{48}O_8 + 2C_6H_{12}O_6 + 2C_6H_{12}O_6$. Intermediär erhielt man zwei noch wenig gekannte Glucoside, das Digitonein und Digitoresin. Dureh bacterielle Spaltung bei längerem Stehen unter bestimmten Bedingungen erhielt SCHMIEDEBERG bei der Spaltung von Digitonin nicht Digitogenin, sondern Paradigitogenin, gleichfalls krystallisierend. Dieses, mit der Digitalose von HOMOLLE und QUEVENNE identische Produkt ist in manchen Digitalispräparaten des Handels enthalten.

Bignoniaceae: Saponin bei Bignonia inaequalis: SACK (7). Verbenaceae: Saponin der Blätter von Duranta Plumieri: BOORSMA (8). Labiatae: Saponin im Rhizom von Collinsonia canadensis (9).

Rubiaceae: Aus dem Fruchtfleische der Randia dumetorum Lam. isolierte VOGTHERR (10) zwei saponoide Glucoside, Randiasaponin, nach KOBERT vielleicht 3 $(C_{20}H_{32}O_{10})$, in 36% Ausbeute und Randiasäure $C_{30}H_{52}O_{10}$ zu 15% Ausbeute. In der Rinde von Cephalanthus occidentalis wies CLAASEN (11) das Cephalanthussaponin nach. In den Früchten von Mussaenda frondosa fand GRESHOFF Saponin.

Saponin in Mitchella repens: STEINMANN (12). Zu den Saponinen zählt wohl auch das von PELLETIER und CAVENTOU (13) entdeckte krystallisierbare Glucosid aus der Wurzelrinde von Chiococca brachiata Rz. u. Pav., das Caincin, dem die Formel $C_{40}H_{64}O_{18}$ gegeben worden ist. Auch eine glucosidische Caincasäure wurde angegeben. KOBERT, der die Formel

---

1) L. ROSENTHALER, Arch. Pharm., *240*, 57 (1902). — 2) GRESHOFF, Med. s'Lands Plantentuin, *29*, 124 (1900). — 3) O. SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Pathol., *3*, 18 (1875). — 4) H. KILIANI, Ber. chem. Ges., *24*, 341 (1891); *32*, 341 (1899); *34*, 3561 (1902). — 5) WINDAUS, Ber. chem. Ges., *42*, 240 (1909). — 6) C. REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *54*, 217 (1913). — 7) J. SACK, Chem. Zentr. (1906), I, 1106. — 8) BOORSMA, Med. s'Lands Plantentuin, *31* (1900). — 9) J. CHEVALIER u. ABAL, Bull. Sci. Pharm., *14*, 513 (1907). MERCK, Bericht 1907, p. 89. — 10) M. VOGTHERR, Arch. Pharm., *232*, 489 (1894). — 11) E. CLAASSEN, Arbeit. pharm. Inst. Dorpat, *8*, 23 (1892). — 12) STEINMANN, Amer. Journ. Pharm. (1887), p. 229. — 13) FRANÇOIS, PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. Chim. et Phys. (2), *46*, 291 (1830). LIEBIG, Pogg. Ann. *21*, 33. ROCHLEDER u. HLASIWETZ, Journ. prakt. Chem., *51*, 415.

$C_{22}H_{36}O_{10}$ bevorzugt, hebt hervor, daß der ganze Gang der Hydrolyse dieser Glucosidsäure dem Saponincharakter derselben entspricht.

Caprifoliaceae: Saponin nach CHARAUX (1) bei Diervilla lutea und japonica, sowie Symphoricarpus racemosa. Saponin in der Wurzel von Succisa pratensis konstatierte CUHEL (2). Compositae: Bisher nur Angaben von BOORSMA (3) für das Kraut von Zinnia linearis Bth. und die Blätter von Zinnia elegans Jacqu. Bemerkt sei, daß nach KOBERT noch manche im folgenden Paragraph abgehandelte Glucoside, wie Convallarin, Eupatorin und Glycyrrhizin eher den Saponoiden zuzurechnen sind (4).

§ 2.

Weitere Glucoside mit nicht näher bekanntem Paarling.

Diese Substanzen, bezüglich welcher auch physiologisch-botanische Daten nur spärlich vorliegen, lassen sich nur in systematischer Anordnung nach ihren Stammpflanzen kurz anfügen. Allgemeine Gesichtspunkte fehlen zur Zeit gänzlich. ROSENTHALER (5) hat ein chemisches System der natürlich vorkommenden Glucoside vorgeschlagen. Er nennt den an Kohlenhydrate gebundenen organischen Paarling allgemein „Aglucon" und unterscheidet Glucoside mit aliphatischem, hydrocyclischem, aromatischem und heterocyclischem Aglucon. Auch Glucoside mit mehrfach zusammengesetztem Aglucon oder mit komplexem Kohlenhydratpaarling sind bekannt. Für die Beurteilung des Aufbaues der Glucoside ist, wie TER MEULEN (6) mit Recht hervorhebt, nötig, die Hydrolyse in verschiedenen Stadien zu untersuchen und verschieden lange Zeit zu hydrolysieren.

BOURQUELOT (7) fand, daß alle durch Emulsin spaltbaren Glucoside, die Traubenzucker einschließen, linksdrehend sind. Zur Charakteristik der natürlichen Glucoside mit unbekanntem Paarling hat BOURQUELOT (8) die Bestimmung der Kupferreduktionsdifferenz vor und nach der fermentativen Spaltung durch Mandelenzym, ausgedrückt in Milligramm d-Glucose, vorgeschlagen, Er nennt diese Zahl das „enzymolytische Reduktionsvermögen". So lassen sich selbst noch nicht isolierbare Glucoside vorläufig charakterisieren. Auch die polarimetrische Differenz läßt sich in ähnlicher Weise benutzen. Es gelang bei einer Reihe von Erdorchideen, durch die Emulsinprobe nachzuweisen, daß die enzymolytische Reduktionszahl stets bei 4—500 lag, demnach das Glucosid in allen diesen Fällen identisch sein dürfte; desgleichen bei gewissen Papilionaceen und Scrophulariaceen (9). Die Natur der glucosidspaltenden Fermente in den einzelnen Pflanzen ist vielfach unklar. Jedenfalls steht fest, daß es sich

---

1) CHARAUX, Journ. Pharm. Chim. (7), *4*, 248 (1911). — 2) L. u. M. CUHEL, Pharm. Post, *50*, 353 (1917). — 3) W. G. BOORSMA, Chem. Zentr. 1905, II, 978. — 4) Vgl. KOBERT, Ber. pharm. Ges., *25*, 162 (1915). — 5) L. ROSENTHALER, Pharm. Zentr. Halle, *48*, 949 (1907). — Zusammenfassungen in VAN RIJN, Die Glykoside. Berlin 1900. O. A. OESTERLE, Grundriß d. Pharmakochemie. Berlin 1909. H. EULER u. J. LUNDBERG, Abderhaldens biochem. Handlex., *2*, 578 (1911). H. LIEBERMANN, Handwörterb. d. Naturwiss., *5*, 96 (1913). G. ZEMPLÉN, Abderhaldens biochem. Handlex., *8*, 289 (1913). — 6) H. TER MEULEN, Rec. trav. chim. Pays Bas, *24*, 444 (1905). Darstellung u. Nachweis der Glucoside: G. ZEMPLÉN, Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *7*, 732 (1913). — 7) E. BOURQUELOT u. H. HÉRISSEY, Journ. Pharm. et Chim., *27*, 421 (1908). — 8) BOURQUELOT, Ebenda (7), *2*, 241 (1910); Soc. Biol., *60*, 510 (1906). BOURQUELOT u. BRIDEL, Journ. Pharm. Chim. (7), *10*, 14 u. 66 (1914). — 9) BOURQUELOT u. FICHTENHOLZ, Ebenda, *11*, 219 (1915).

nicht immer um das auf Amygdalin wirksame Ferment handeln kann. Allerdings wird meist von Emulsin schlechthin gesprochen, z. B. von GUIGNARD (1) bei dem Ferment aus Erd- und Luftwurzeln von Orchideen. ARMSTRONG (2) unterscheidet mit Recht die Salicase vom Emulsin. Der Enzymgehalt bei den zahlreichen untersuchten Pflanzen war sehr schwankend. Bezüglich der Darstellungsmethoden für Glucosidasen sei auf das Kapitel über allgemeine Enzymologie verwiesen. OTHA (3) hat gezeigt, daß sich durch Behandlung mit wirksamem Pankreasferment und Dialyse ein praktisch eiweißfreies Emulsin gewinnen läßt. Inaktivierung findet oft durch unerwartete Faktoren statt; so wirkt Collodium durch Adsorption inaktivierend; es läßt sich jedoch nach CLAUSEN (4) aus dem Collodium der größte Teil des Enzyms wirksam wiedergewinnen. Wie BOURQUELOT (5) zeigte, ist die Emulsinspaltung zum raschen experimentellen Nachweis von Glucosiden in zahlreichen Fällen zu gebrauchen. Eine andere Methode wurde von GUIGNARD (6) angewendet, der die Pflanzen durch Anästhetica oder Gefrieren tötete, ohne das Ferment zu schädigen und so die Glucosidspaltung in dem unzerkleinerten Material feststellte.

Für die Salicin-Emulsinhydrolyse wiesen BERTRAND und COMPTON (7) nach, daß die Reaktion praktisch vollständig verläuft. Nach HUDSON und PAINE (8) entspricht im Anfange der Reaktion die Drehung des Zuckers dem Drehungsvermögen der β-Glucose. Durch einen kleinen Alkalizusatz wird die Mutarotation, d. h. die Umlagerung zu α-Glucose, so stark beschleunigt, daß man sofort konstante Drehungswerte erzielt. Dann läßt sich nachweisen, daß die Reaktion den Charakter einer unimolekularen Reaktion besitzt. Für die Wirkung von Salicase auf ein Gemisch von Saligenin und Glucose fand BOURQUELOT (9), daß wohl Kondensation erfolgt, das Produkt aber nicht mit dem natürlichen Salicin identisch ist. Emulsin ist nach demselben Forscher (10) allgemein für die Synthese von Alkylglucosiden und Galactosiden zu gebrauchen.

Durch Einführung von Saligenin in lebende Gewebe von Maispflanzen konnten CIAMICIAN und RAVENNA (11) in interessanten Versuchen nachweisen, daß der Alkohol verschwindet und Salicin in der Pflanze neu gebildet wird. Die Bildung von Benzoylglucosid nach Inoculation von Benzylalkohol ließ sich hingegen nicht sicher zeigen. Hydrochinon gab bei Phaseolus gute Resultate; es entstand in den Keimpflanzen Arbutin, ebenso in erwachsenen Pflanzen. Als dieselben Forscher den Pflanzen fertiges Glucosid darreichten, konnte nur etwa der vierte Teil daraus wiedergewonnen werden, indem das andere verbraucht war (12). Daß die Glucoside in der Pflanze in höherem oder geringerem Maße ausgenutzt werden und keineswegs ihrer ganzen Menge nach unbrauch-

---

1) L. GUIGNARD, Compt. rend., 23. Okt. 1905. — 2) H. E. u. E. F. ARMSTRONG u. E. HORTON, Proc. Roy. Soc., B, *85*, 359, 363 (1912). Übersicht über Glucosidspaltungen: J. BEHRENS, Lafars Handb. techn. Mykol., I, 641. — 3) K. OHTA, Biochem. Ztsch., *58*, 329 (1913). — 4) ROY. E. CLAUSEN, Journ. Biol. Chem., *17*, 413 (1914). — 5) E. BOURQUELOT, Journ. Pharm. et Chim. (6), *23*, 369 (1906). — 6) L. GUIGNARD, Compt. rend., *149*, 91 (1909). — 7) G. BERTRAND u. A. COMPTON, Ebenda, *154*, 1646 (1912). — 8) C. S. HUDSON u. H. S. PAINE, Journ. Amer. Chem. Soc., *31*, 1242 (1909). — 9) E. BOURQUELOT u. M. BRIDEL, Compt. rend., *154*, 1375 (1912). — 10) Dieselben, Ebenda, *155*, 86 (1912). Wertvolle Beiträge zur Synthese von Glucosiden auf anderem Wege lieferte MAUTHNER, Journ. prakt. Chem., *97*, 217 (1918). — 11) G. CIAMICIAN u. C. RAVENNA, Accad. Linc. (5), *18*, I, 419, II, 594 (1909); *20*, I, 392 (1911); *25*, I, 3 (1916); Mem. Real. Accad. Sci. Ist. Bologna (6), *6*, (1908—1909). — 12) G. CIAMICIAN u. G. RAVENNA, Ebenda, *5* (1907); Archiv. di Fisiol., *7*, 490 (Fano-Festschrift) (1910).

bare Erzeugnisse des Stoffwechsels darstellen, geht auch aus den Beobachtungen von WEEVERS (1) hervor. Mindestens für die Kohlenhydratkomponente, wenn dieselbe den Hexosen angehört, darf die Wiederverwendung im Stoffwechsel als sicher stattfindend angesehen werden. Hinsichtlich der Aglucone, besonders der zahlreichen aromatischen dazu zählenden Stoffe, ist die Verwertbarkeit wahrscheinlich sehr beschränkt. Selbst für Hefe fand BOKORNY (2) die Aglucone von Arbutin, Salicin, Populin nicht ausgenützt. Manche Aglucone haben sogar sicher giftige Eigenschaften. Dann liegt es nahe, für die Kohlenhydratkomponente eine Art Schutzfunktion gegen jene Giftstoffe in Anspruch zu nehmen, wodurch dem Organismus gleichfalls erhebliche Vorteile erwachsen (3).

Für physiologische Studien über Glucoside können mikrochemische Erfahrungen erhebliche Bedeutung gewinnen. Die bezüglichen Methoden können hier im einzelnen nicht geschildert werden und liegen gesammelt in den Werken von TUNMANN und MOLISCH vor (4). Bemerkt sei, daß fermentative Spaltung von Glucosiden auch zu mikrochemischen Zwecken mehr Anwendung finden könnte.

Gymnospermae: Pakoein ist ein toxisches Glucosid aus den Samen von Cycas circinalis: VAN DONGEN (5). Von Coniferen sind mehrere Stoffe zu erwähnen. Aus den Nadeln von Picea excelsa isolierte TANRET (6) das glucosidische Picein, dem er die Formel $C_{14}H_{18}O_7$, H_2O zuschrieb, und in dem er als Aglucon, gepaart an d-Glucose, das Piceol $C_8H_8O_2$ annahm, das sich in seinen Reaktionen wie ein einwertiges Phenol verhielt. Bei Erhitzen von Picein mit Barytlauge unter Druck gewann TANRET (7) das aus der Glucosekomponente hervorgehende β-Glucosan $C_6H_{10}O_5$, dem man nach VONGERICHTEN u. MÜLLER (8), die es aus Glucoseapigenin gewannen, die

```
                      O
                    /   \
              HOHC         CH—— CHOH
Konstitution    |           |     |         zu geben hat. Nach MAUTHNER (9)
              HOHC ———————  CH    CH2
                              \  /
                               O
```

wäre das Aglucon im Picein nichts anderes als Paraoxyacetophenon, dessen Glucose-Ester synthetisch dargestellt, dem natürlichen Picein völlig ent-

```
                      CO·CH3
                        |
                       / \
spricht: (C14H18O7)   |   |     . Als Pinipikrin bezeichnete KAWA-
                       \ /
                        |
                      O·C6H11O5
```

1) TH. WEEVERS, Proc. kon. Akad. Amsterdam (1909); Rec. trav. bot. Néerand., *7* (1910). VINTILESCO, Bulet. de Chim., *17*, 128 (1915). A. GORIS, Bull. Sci. Pharm., *22*, 99 (1915). Zur Physiologie der Glucoside ferner RUHLAND, Jahrb. wiss. Bot., *54*, 416 (1914). — 2) TH. BOKORNY, Chem.-Ztg., *34*, 1 (1910). — 3) Vgl. G. CIAMICIAN u. C. RAVENNA, Gazz. chim. ital., *38*, I, 682 (1908). — 4) O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie, Berlin 1913, p. 339. H. MOLISCH, Mikrochemie der Pflanze, Jena 1913, p. 162. — 5) J. VAN DONGEN, Chem. Zentr. (1903), I, 1312. — 6) C. TANRET, Compt. rend., *119*, p. 80 u. 158 (1894). — 7) TANRET, Bull. Soc. Chim. (3), *11*, 950 (1894). — 8) E. VONGERICHTEN u. FR. MÜLLER, Ber. chem. Ges., *39*, 241 (1906). — 9) F. MAUTHNER, Journ. prakt. Chem., *88*, 764 (1913).

LIER (1) ein amorphes Glucosid $C_{22}H_{36}O_{11}$ aus Nadeln und Rinde verschiedener Coniferen, das bei der Spaltung 2 Äqu. Traubenzucker und 1 Äqu. Ericinol (p. 550) gibt. Aus Taxus baccata stellte LEFEBVRE (2) ein krytallinisches Glucosid dar, das Taxicatin, $C_{23}H_{22}O_7$.

Monocotyledonen: Avenein, nach SCHÜTZENBERGER (3) ein krystallinisches Glucosid aus Avena, $C_{14}H_{20}O_5$, das bei der Hydrolyse d-Glucose und einen vanilleartig riechenden Stoff liefert. Das Acorin aus dem Rhizom von Acorus Calamus, $C_{36}H_{60}O_6$, wurde von THOMS (4) für ein Glucosid erklärt, die Untersuchungen hierüber sind noch nicht abgeschlossen. Liliaceae: Aus Scilla maritima wurde durch JARMERSTED (5) ein Glucosid, Scillain, dargestellt, welches, mit verdünnter H_2SO_4 erhitzt, d-Glucose, Buttersäure und Isopropylalkohol abspaltete: KURTZ (6). Neuere Untersucher: KOPACZEWSKI (7), geben zwei Scillastoffe an, Scillitin und Scillidiuretin, von denen nur das erstere stark toxisch ist. Scillitin $C_{17}H_{25}O_6$, dessen Aglucon nicht näher bekannt ist, wird zu 0,2—0,37% aus der Zwiebel erhalten. BUSCHMANN (8) stellte aus Bulbus Scillae ein aus heißem Alkohol in zitronengelben Nadeln (F 117—118°) krystallisierendes Glucosid dar: Xanthoscillid. Das MERCKsche Scillin dürfte unreines Xanthoscillid sein. Convallaria majalis enthält in allen Teilen zwei von WALZ (9) entdeckte krystallisierbare Glucoside, Convallamarin zu 0,2% und Convallarin. Das erstere, von der Zusammensetzung $C_{23}H_{44}O_{12}$, liefert bei der Hydrolyse das krystallisierbare Convallamaretin $C_{20}H_{36}O_8$. Nach VOTOCEK und VONDRACEK (10) wird auch d-Galactose abgespalten. Das Convallarin ist nach LINDNER ein d-Glucosid eines Benzolderivates (Convallaretin) (11). Möglicherweise stehen die Convallariaglucoside zu den Saponoiden in Beziehung. Die Reaktionen dieser Stoffe sind bei REICHARD (12) zu vergleichen. Mikrochemische Studien stammen von SENFT (13). Zum Nachweise eignet sich besonders die Fällung mit Natriumjodat. Polygonatum multiflorum soll Glucoside enthalten, die den Convallaria-Glucosiden verwandt sind (14). Die Glucoside von Crocus (Narbe) wurden in Bd. I bei den Carotinoiden behandelt. Das Crocin, welches bislang noch nicht rein dargestellt werden konnte, spaltet nach PEYL und SCHEITZ (15) d-Glucose ab; das Crocetin krystallisiert selbst nicht, gibt aber krystallinische Salze. Das Pikrocrocin ist amorph. Ein weiteres Crocusglucosid soll Fructose abspalten. Dioscoreaceae: Dioscorea macahiba Jum. et Pers., ein mit Emulsin spaltbares Glucosid in den Knollen: BOURQUELOT (16) [Saponoid?]. Orchideen: Das Glucosid aus Himantoglossum hircinum, durch BOURQUELOT (17) nach der

1) KAWALIER, Lieb. Ann., *88*, 360 (1853). — 2) CH. LEFEBVRE, Journ. Pharm. et Chim. (6), *26*, 241 (1907); Soc. Biol., *60*, 513 (1906). — 3) SCHÜTZENBERGER, Ann. Chim. et Phys. (4), *27*, 211 (1878). — 4) H. THOMS, Arch. Pharm., *224*, 466 (1886); Ber. chem. Ges., *21*, 1912 (1888). H. KUNZ, Arch. Pharm., *226*, 529 (1888). A. GEUTHER, Lieb. Ann., *240*, 92. — 5) A. v. JARMERSTED, Arch. exp. Pathol., *11*, 22 (1879). — 6) FR. KURTZ, Amer. Journ. Pharm. (1894), p. 245. — 7) W. KOPACZEWSKI, Compt. rend., *158*, 1520 (1914); Biochem. Ztsch., *66*, 501 (1914). — 8) E. BUSCHMANN, Arch. Pharm., *257*, 79 (1919). — 9) WALZ, Berzelius Jahresber., *25*, 716 (1846). Später TANRET, Journ. Pharm. et Chim. (5), *6*, 355 (1882). LÖSCH, Just (1883), 1, 95. LANGLEBERT, Journ. Pharm. et Chim. (5), *10*, 26 (1884). — 10) E. VOTOCEK u. VONDRACEK, Ber. chem. Ges., *36*, 4372 (1903); Chem. Zentr. (1906), I, 676. — 11) J. LINDNER, Monatsh. Chem., *36*, 257 (1915). — 12) C. REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *52*, 183 (1911). — 13) E. SENFT, Ztsch. österr. Apoth.-Ver. (1904), p. 14. — 14) S. VARICAK (1916); Bot. Zentr., *132*, 494. — 15) B. PFYL u. W. SCHEITZ, Ztsch. Unters. Nahr. u. Gen.mittel, *16*, 337 (1908). — 16) E. BOURQUELOT u. M. BRIDEL, Journ. Pharm. et Chim., *28*, 494 (1908). — 17) BOURQUELOT u. BRIDEL, Compt. rend., *168*, 701 (1919).

biologischen Methode aufgefunden, Loroglossin krystallisiert (F 137°) und ist durch Emulsin spaltbar.

Dicotyledonen. Glucosid aus der „Kawa" Wurzel von Piper methysticum: SIEDLER (1). Glucoside wurden von REUTER (2) für Urtica-Arten, von WEISER (3) für Pilea pumila, von GILBERT und CARNOT (4) für die Blätter von Cecropia obtusa angegeben. Das toxische Glucosid der Antiaris toxicaria ist wohl im Milchsafte lokalisiert. Mit dem „upas antjar" befaßten sich schon PELLETIER und CAVENTOU, sowie MULDER (5), und der letztgenannte Forscher gewann daraus das krystallisierbare Antiarin. Die Eigenschaften desselben hat besonders KILIANI (6) aufgeklärt. Es gibt von diesem Stoffe mehrere isomere Modifikationen, welche der Formel $C_{27}H_{40}O_{10}$ entsprechen. Der Zucker ist die der Rhamnose isomere Antiarose $C_6H_{12}O_5$, die stark linksdrehend ist. Das Aglucon, Antiarigenin, hat die Formel $C_{21}H_{28}O_5$, liefert ein Semicarbazon und enthält eine Aldo- oder Ketogruppe. Mit eisenhaltiger Schwefelsäure gibt Antiarin eine Gelbfärbung. Leucoglycodrin MERCK (7) ist ein amorphes Glucosid aus den Blättern von Leucadendron concinnum, $C_{27}H_{42}O_{10}$ oder $C_{27}H_{44}O_{10}$.

Aristolochiaceae: Asarum europaeum enthält nach LESUEUR (8) ein durch Emulsin spaltbares nicht näher studiertes Glucosid.

Polygonaceae. In Rheum Rhaponticum das von GILSON (9) als Ponticin, von TSCHIRCH (10) als Rhaponticin beschriebene Glucosid, identisch mit dem Rhapontin von HESSE (11). Es ist nach GILSON das Glucosid einer Polyphenolsäure, hat nichts mit Anthracenderivaten zu tun. Formel nach TSCHIRCH $C_{21}H_{24}O_9$. Die Hydrolyse ergibt Glucose und Pontigenin. Ausbeute 1,42%. Die im chinesischen Rhabarber von GILSON (12) gefundenen Polyphenolglucoside, Glucogallin und Tetrarin wurden bei den Gerbstoffen namhaft gemacht. Ob die Lapathinsäure $C_{20}H_{18}O_{14}$, die TSCHIRCH (13) aus der Wurzel von Rumex obtusifolius isolierte, eine glucosidische Substanz ist, finde ich nicht angegeben.

Phytolaccaceae: Glucosid aus Phytolacca decandra: COSCERA (14).

Ranunculaceae: In Anemone Hepatica wurde durch DELATTRE (15) ein Glucosid durch die enzymolytische Methode erschlossen, Hepatrilobin. In Anemone Pulsatilla und in Paeonia gab REMEAUD (16) durch Emulsin spaltbare Glucoside an. CERVELLO (17) fand im Kraute von Adonis vernalis

1) P. SIEDLER, Verhandl. Naturf. Ges. (1903), II, *1*, 114. — 2) L. REUTER, Chem. Zentr. (1889), II, 991. — 3) WEISER, Amer. Journ. Pharm., *60*, 390 (1880). — 4) GILBERT u. CARNOT, Soc. Biol., *55*, 545 (1903). — 5) PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. Chim. et Phys. (2), *26*, 44 (1824). MULDER, Journ. prakt. Chem., *15*, 419 (1838); Pogg. Ann., *44*, 414 (1838). H. PABISCH, Verhandl. Naturf. Ges. (1905), II, *1*, 137. — 6) H. KILIANI, Arch. Pharm., 234, 438 (1896); Ber. chem. Ges., *43*, 3574 (1910); *46*, 667, 2179 (1913). Ferner WEFERS BETTINK, Chem. Zentr. (1889), II, 141. C. G. SELIGMANN, Journ. of Physiol., *29*, 39 (1903). AMBROSI, Biochem. Zentr. (1903), Ref. Nr. 335. — 7) MERCK, Bericht 1895. — 8) M. LESUEUR, Journ. Pharm. et Chim. (7), *3*, 399 (1911). — 9) E. GILSON, Bull. Acad. Roy. Belg. (1903), p. 156. — 10) A. TSCHIRCH u. J. EDNER, Arch. Pharm., *245*, 139 (1907). TSCHIRCH, Schweiz. Woch.sch. Pharm., *43*, 253 (1905); Arch. Pharm., *243*, 443 (1905). J. A. EDNER, Dissert. Bern 1907. TSCHIRCH u. RUSZKOWSKI, Arch. Pharm., *251*, 121 (1913). TUNMANN, Pharm. Post, *51*, 605 (1918). — 11) O. HESSE, Journ. prakt. Chem., *77*, 321 (1908). — 12) GILSON, Nouv. Remèd. (1903), Nr. 3. — 13) A. TSCHIRCH u. T. WEIL, Arch. Pharm., *250*, 20 (1911). — 14) N. COSCERA, Chem. Zentr. (1887), p. 576. — 15) A. DELATTRE, Journ. Pharm. et Chim. (7), *6*, 292 (1912). — 16) O. REMEAUD, Soc. Biol., *61*, 400 (1906). — 17) V. CERVELLO, Arch. exp. Pathol., *15*, 235 (1882); Ber. chem. Ges., *15*, 2259 (1882), *18*, Ref. p. 160 (1885).

L. ein durch Gerbsäure fällbares Glucosid, Adonidin. MORDAGNE (1) erhielt hiervon 0,2 Promille Ausbeute. Adonis Cupaniana Guss. soll dieselbe Substanz enthalten. HEYL, HART und SCHMIDT (2) bezweifeln die Existenz dieses Glucosides. Die Wurzel von Adonis amurensis Reg. u. Radde führt nach TAHARA (3) ein anderes Glucosid, Adonin, $C_{24}H_{40}O_9$, womit nach KROMER (4) ein Glucosid aus Ad. aestivalis L. identisch zu sein scheint. Es gibt mit eisenhaltiger Schwefelsäure grünblaue Färbung. Mikrochemisch verfolgte VANDERLINDEN (5) die Lokalisation der Adonisglucoside. Magnoliaceae: Nach LLOYD (6) enthält Magnolia macrophylla ein krystallisierbares Glucosid, Magnolin. Calycanthaceae: Calycanthin, ein krystallisierbares Glucosid $C_{25}H_{28}O_{11}$, dessen Lösungen stark fluorescieren, beschrieb HERMANN (7) aus Calycanthus florida. Monimiaceae: Die Blätter von Peumus Boldus Baill. enthalten das Glucosid Boldin $C_{30}H_{52}O_8$: CHAPOTEAUT, RENÉ-JURANVILLE, BOURGOIN und VERNE (8).

Cruciferae: Cheiranthin, ein gelbgefärbtes Glucosid aus den Blättern und Samen von Cheiranthus Cheiri: REEB (9). Das Erysimin aus den Blättern von Erysimum aureum, [SCHLAGDENHAUFFEN und REEB (10)], dem vorigen vielleicht analog, angeblich $C_4H_7O_2$, von digitalisartiger Wirkung. Die glucosidische Bursasäure aus Capsella Bursa pastoris (11).

Saxifragaceae: Hydrangin, ein von BONDURANT und SCHROETER (12) für die Hydrangea arborescens angegebenes krystallisierendes Glucosid $C_{34}H_{25}O_{11}$, dessen Lösungen in Alkali Fluorescenz zeigen. Hiervon ist nach SUEBERT (13) das in der Wurzel von Hydr. paniculata enthaltene Pseudohydrangin verschieden. Rosaceae: Prunus Toringa, Glucosid Toringin: ROSENTHALER (14). — Leguminosae. Die Rinde von Acacia concinna und tenerrima enthält nach BUYSMAN (15) glucosidisches Herzgift. Gastrolobin, ein in den Blättern und jungen Trieben von Gastrolobium bilobum enthaltenes Glucosid: F. v. MUELLER und RUMMEL (16). Lupinenglucosid, Lupinin aus Keimlingen von Lupinus luteus: SCHULZE und BARBIERI (17); krystallisierbar, $C_{29}H_{34}O_{16}$. Bei der Hydrolyse entstehen Traubenzucker und Lupigenin $C_{17}H_{12}O_6$, gelbe Krystalle, SCHUNCK und MARCHLEWSKI (18). Glucosid der Wurzel von Ononis spinosa, Ononid: REINSCH (19), dem Glycyrrhizin sehr ähnlich, nach HOFFMANN (20) vielleicht damit identisch. Ein zweites Ononisglucosid ist das Ononin, REINSCH, HLASIWETZ (21). Dieses zerfällt bei der Hydrolyse in d-Glucose und Formonetin $C_{24}H_{20}O_6$. Längeres Kochen mit Barythydrat spaltet Ononin $C_{30}H_{34}O_{13}$ in Onospin

---

1) MORDAGNE, Ber. chem. Ges., *18*, Ref. p. 566 (1885). — 2) HEYL, HART u. SCHMIDT, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 436 (1918). — 3) Y. TAHARA, Ber. chem. Ges., *24*, 2578 (1891). — 4) N. KROMER, Arch. Pharm., *234*, 452 (1896). — 5) E. VANDERLINDEN, Rec. Trav. Inst. Bot. Bruxelles, *5*, 135 (1901). — 6) LLOYD, Amer. Journ. Pharm. (1891), p. 438. — 7) HERMANN, Ztsch. f. Chem. (1868), p. 571. LINGELSHEIM, Ber. bot. Ges., *37*, 73 (1919). — 8) BOURGOIN u. VERNE, Bull. Soc. Chim. (1872), p. 481. JURANVILLE, Chem. Zentr. (1887), p. 415. CHAPOTEAUT, Compt. rend., *98*, 1052 (1884). — 9) M. REEB, Arch. exp. Pathol., *41*, 302 (1898). — 10) SCHLAGDENHAUFFEN u. REEB, Compt. rend., *131*, 753 (1900); Just (1902), II, 60. — 11) E. BOMBELON, Chem. Zentr. (1888), I, 524. — 12) BONDURANT, Amer. Journ. Pharm. (1887), p. 123. SCHROETER, Ebenda (1889), Nr. 3. — 13) A. SUEBERT, Ebenda (1898), Nr. 11. — 14) L. ROSENTHALER, Chem.-Ztg. (1910), p. 329. — 15) M. BUYSMAN, Apoth.-Ztg., *23*, 581 (1908); *24*, 43 (1909). — 16) F. v. MUELLER u. RUMMEL, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., *18*, 81 (1880). — 17) SCHULZE u. BARBIERI, Ber. chem. Ges., *11*, 2200 (1878). — 18) SCHUNCK u. MARCHLEWSKI, Lieb. Ann., *278*, 352. — 19) REINSCH, Berzelius Jahresber., *23*, 384 (1844). — 20) E. HOFFMANN, Dissert. Erlangen 1890. — 21) REINSCH, l. c. p. 506. HLASIWETZ, Journ. prakt. Chem., *65*, 419 (1855).

$C_{29}H_{34}O_{12}$ und Ameisensäure. Onospin liefert in der Hydrolyse Ononetin $C_{63}H_{22}O_6$ und Zucker: HLASIWETZ, BULOW, HEMMELMAYR (1). Formonetin liefert in der Kalischmelze 2,4-Dioxybenzoesäure.

Der für die Ausläufer von Glycyrrhiza-Arten charakteristische Stoff von süßem Geschmack wurde bereits 1809 durch ROBIQUET (2) dargestellt und Glycyrrhizin genannt. Später befaßten sich BERZELIUS, VOGEL und LADE damit (3). Es scheint, als ob das Glycyrrhizin ein sporadisch in verschiedenen Pflanzenfamilien vorkommender Stoff wäre. Angegeben ist es bei Leguminosen noch von Astragalus glycyphyllus, von TSCHIRCH (4) für Periandra mediterranea, von HOOPER (5) für Abrus precatorius; von Umbelliferen für Myrrhis odorata: SCHROEDER (6); aus der von der Sapotacee Pradosia lactescens Radlkof. stammenden Monesiarinde; von der Palme Guilielma (Bactris) speciosa Mart., sodann vom Rhizom einiger Farne: Polypodium vulgare, semipinnatum und indivisum: GUIGNET (7). FLÜCKIGER erhielt aus russischem Süßholz 7,5% Glucosid. Zum Glycyrrhizinnachweise behandelt GUIGNET das gepulverte Material mit Essigsäure, fügt Alkohol zu, filtriert vom Niederschlage ab, dampft das Filtrat bis zur Sirupdicke ein und zieht das Glycyrrhizin mit Wasser aus dem Rückstande aus (8). Die glucosidische Natur des Stoffes wurde durch GORUP BESANEZ (9) erkannt; FLÜCKIGER (10) fand, daß es als saures Ammoniumsalz einer Säure, der Glycyrrhizinsäure, aufzufassen sei. Nach HABERMANN (11) erhält man durch Behandlung mit Eisessig aus käuflichen Glycyrrhizin das saure glycyrrhizinsaure Ammonium krystallisiert. Nach SESTINIS Angaben (12) handelt es sich aber im Süßholz vorwiegend um glycyrrhizinsauren Kalk und Kali. Die freie Glycyrrhizinsäure kennt man nur amorph; sie hat stark süßen Geschmack, reduziert kräftig alkalische Kupferlösung, ist eine dreibasische Säure. Die Formel der Glycyrrhizinsäure bestimmten TSCHIRCH und CEDERBERG (13) mit $C_{41}H_{55}O_7(OH_6)(COOH)_3$. Nachdem HABERMANN die ältere Meinung von ROESCH (14), daß die Hydrolyse der Glycyrrhizinsäure Traubenzucker liefere, dahin bestritten hatte, daß eine der Zuckersäure isomere Säure: Parazuckersäure, entstehe, ist durch TSCHIRCH (15) sichergestellt worden, daß die Kohlenhydratgruppe der Glycyrrhizinsäure Glucuron darstellt. Das als Glycyrrhetinsäure bezeichnete Aglucon krystallisiert, entspricht der Formel $C_{16}H_{24}O_6$ und liefert in der Kalischmelze Paraoxybenzoesäure und Essigsäure: WESELSKY und BENEDIKT (16). Nach TSCHIRCH

1) HLASIWETZ, l. c. W. BÜLOW, Dissert. Dorpat 1891. F. v. HEMMELMAYR, Ber. chem. Ges., *33*, 3538 (1900); Monatsh. Chem., *23*, 134 (1902); *24*, 132 (1903); *25*, 555 (1904). — 2) ROBIQUET, Ann. de Chim., *72*, 143 (1809). — 3) BERZELIUS, Jahresber., *7*, 227 (1828); Pogg. Ann., *10*, 243 (1827). A. VOGEL, Journ. prakt. Chem., *28*, 1 (1843). T. LADE, Lieb. Ann., *59*, 224 (1846). — 4) A. TSCHIRCH u. S. GAUCHMANN, Arch. Pharm., *246*, 558 (1908). — 5) HOOPER, Amer. Journ. Pharm. (1894), p. 937. — 6) SCHROEDER, Arch. Pharm., *223*, 621 (1885). — 7) E. GUIGNET, Compt. rend., *100*, 151 (1885). — 8) Glycyrrhizinbestimmung: P. A. HOUSEMAN, Amer. Journ. Pharm., *84*, 531 (1912). P. GOUIRAND, Ann. Chim. anal. appl., *17*, 291 (1912). H. CORMIMBOEUF, Ebenda, *17*, 47 (1912). E. ERIKSSON, Arch. Pharm., *249*, 144 (1911). A. LINZ, Ebenda, *254*, 65 (1916). — 9) GORUP BESANEZ, Lieb. Ann., *118*, 236 (1861). — 10) FLÜCKIGER, Pharmakognosie, 1. Aufl., p. 198 (1867). ROUSSIN, Journ. Pharm., *22*, 6 (1875). — 11) HABERMANN, Ber. chem. Ges., *10*, 870 (1877); *12*, 2102 (1879); *13*, 1362 (1880); Lieb. Ann., *197*, 105 (1879); Sitz.ber. Wien. Ak., *78*, II, 685; *80*, II, 731. — 12) SESTINI, Ber. chem. Ges., *11*, 1690 (1878). — 13) A. TSCHIRCH u. H. CEDERBERG, Arch. Pharm., *245*, 154 (1907). P. RASENACK, Arbeit. Kaiserl. Ges.amt, *28*, 420 (1908). — 14) L. ROESCH, Dissert. Erlangen (1877). — 15) A. TSCHIRCH u. S. GAUCHMANN, Arch. Pharm., *246*, 545 (1908); *247*, 121 (1909). — 16) WESELSKY u. BENEDIKT, Ber. chem. Ges., *9*, 1158 (1876).

dürfte eine Doppelbindung anzunehmen sein. Bei der Zinkstaubdestillation entsteht Naphthalin, bei der Oxydation mit alkalischem Permanganat Phthalsäure, woraus auf Präexistenz eines Naphthalinringes geschlossen wurde. Aus Glycyrrhiza lepidota erhielt MAC CULLOUGH (1) 8,53% Glucosid. Coronillin, Glucosid aus Coronilla scorpioides und den Samen verschiedener Coronilla-Arten: SCHLAGDENHAUFFEN und REEB (2). Die Formel soll sein $2(C_7H_{12}O_5)$. Es gibt Rotfärbung mit HNO_3 und etwas $CuCl_2$ und hat digitalisartige Wirkung. Wistarin, in der Rinde von Wistaria sinensis, ein krystallisierbares toxisches Glucosid: OTTOW (3). Leptandrin, aus der Wurzel von Leptandra virginica: SCHROEDER (4). Tephrosin, der Giftstoff aus Tephrosia toxicaria ist nach THOMSON (5) in seiner Glucosidnatur zweifelhaft. Derrid, das von GRESHOFF (6) entdeckte toxische Glucosid der Wurzelrinde von Derris elliptica Bth., auch in Mundulea suberosa Bth., Ormocarpum und Lonchocarpus violaceus H. B. K. (7) enthalten, nach SILLEVOLDT (8) $C_{33}H_{30}O_{10}$, nur amorph bekannt. Derris uliginosa scheint dieses Glucosid nach POWER (9) nicht zu führen. Timboin $C_{34}H_{32}O_{10}$, nach GRESHOFF in Derris negrensis Bth., auch in der Wurzel von Tephrosia toxicaria, ferner bei den Sapindaceen Serjania cuspidata und lethalis und [nach PFAFF (10)] Paullinia pinnata gefunden. Diese zwei Stoffe, wie das Pachyrrhizid aus dem Samen von Pachyrrhizus angulatus Rich., eine hellgrüne amorphe Substanz $C_{30}H_{24}O_{10}$ (GRESHOFF, SILLEVOLDT) scheinen nahe verwandte Stoffe darzustellen. Caraganin aus Caragana arborescens, erwähnt bei ROSENTHALER (11).

Linaceae: Glucosid von Linum catharticum: HILLS (12). Rutaceae: In der Rinde von Lunasia amara Blanc. (syn. Rabelaisia philippinensis) fand PLUGGE (13) ein toxisches Glucosid. Simarubaceae: Valdivin, nach TANRET (14) ein in den bitteren Früchten der Simaba valdivia Planch. enthaltenes Glucosid $C_{18}H_{24}O_{10}$, dessen Lösung stark schäumt. Damit soll das Cedrin von Simaba Cedron Aubl. identisch sein: LEWY (15). Doch fanden VIEHOEVER und JOHNS (16) die Formel für Cedrin $C_{21}H_{26}O_8$. Das Cedrin krystallisiert [F 265°] und liefert bei der Hydrolyse Zucker. Der Samen von Samadera indica Gärtn. enthält ein krystallisierendes Glucosid, Samaderin: RIJN (17). Coriariaceae: Coriamyrtin in Früchten und Blättern der Coriaria myrtiflora, $C_{30}H_{36}O_{10}$, krystallisiert, RIBAN (18). Anacardiaceae: das Gift aus Rhus Toxicodendron, welches von ACREE und SYME (19) für ein komplexes Glucosid gehalten wurde, soll an anderer Stelle seinen Platz finden. Karakin aus dem Samen von Corynocarpus laevigata:

---

1) L. MAC CULLOUGH, Amer. Journ. Pharm. (1890), p. 388. Ferner TSCHIRCH, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *36*, Nr. 18 (1898). B. HAFNER, Ztsch. österr. Apoth.Ver., *37*, 542 (1899); *38*, 241 u. 731 (1900). — 2) SCHLAGDENHAUFFEN u. REEB, Chem. Zentr. (1896), II, 430. — 3) OTTOW, Chem. Zentr. (1887), p. 802. — 4) W. v. SCHROEDER, Just (1885), I, 55. — 5) C. THOMSON, Dissert. Dorpat (1882). — 6) M. GRESHOFF, Ber. chem. Ges., *23*, 3537 (1890); Ber. pharm. Ges., *9*, 214 (1899). — 7) J. F. POOL, Ned. Pharm. Tijdschr., *10*, 18 (1898). — 8) H. VAN SILLEVOLDT, Arch. Pharm., *237*, 595 (1899); Ned. Tijdschr. Pharm., *11*, 246 (1899). — 9) F. B. POWER, Chem. Zentr. (1903), I, 655, 779. Über die verschiedenen glucosidischen u. nichtglucosidischen Leguminosenstoffe, die als Fischgifte verwendet werden, vgl. H. PABISCH, Verhandl. Naturf. Ges. (1905), II, *1*, 139. — 10) F. PFAFF, Arch. Pharm., *229*, 31 (1891). — 11) L. ROSENTHALER, Chem.-Ztg. (1910), p. 329. — 12) J. ST. HILLS u. W. P. WYNNE, Proc. chem. Soc., *21*, 74 (1905); Pharm. Journ. (4), *20*, 436 (1905). — 13) P. C. PLUGGE, Arch. Pharmacodyn. (1896), *2*, 537. — 14) TANRET, Compt. rend., *91*, 886 (1880). — 15) LEWY, Compt. rend., *32*, 510. — 16) VIEHOEVER, GEIGER u. JOHNS, Journ. Biol. Chem., *24*, Nr. 3 (1916). — 17) RIJN, Glykoside (1900), p. 272. — 18) RIBAN, Compt. rend., *57*, 798; *63*, 476, 680. — 19) S. F. ACREE u. W. A. SYME, Amer. Chem. Journ., *36*, 301 (1906).

SKEY (**1**). Aus demselben Anacardiaceensamen stellten EASTERFIELD und ASTON (**2**) ein zweites Glucosid Corynocarpin dar. Das Karakin ist $C_{15}H_{24}O_{15}N_3$ (?). Celastraceae: Celastrin in den Blättern von Celastrus obscurus: DRAGGENDORFF (**3**). Evonymin in der Wurzelrinde von Evonymus atropurpurea, auch in der Astrinde vorhanden; bei Evon. europaea nicht gefunden; wasserlöslich, krystallisierbar: PRESCOTT, ROMM, NAYLOR und CHAPELIN (**4**). Vitaceae: Vitisglucosid, ein gelber Farbstoff in herbstlichen Vitisblättern: SCHUNCK, KNECHT und MARCHLEWSKI (**5**). Dichapetalaceae: Glucosid bei Dichapetalum mossambicense: ROSENTHALER (**6**). Tiliaceae: Corchorin aus dem Samen von Corchorus capsularis, toxisch: TSUNO (**7**). Tiliadin $C_{21}H_{32}O_2$ aus Blättern und Rinde von Tilia, vielleicht auch im Cirsium arvense enthalten. Spaltungsprodukte sind d-Glucose und Tiliacetin: LATSCHINOW, BRÄUTIGAM (**8**). Über das von NANNINGA (**9**) aus Teeblättern gewonnene Glucosid ist nichts weiter bekannt geworden. Helianthemumglucosid von Helianthemum canadense: CRUTCHER (**10**). Carposid aus den Blättern der Carica Papaya: VAN RIJN (**11**). Eugeniaglucosid aus den Blättern der Eugenia Cheken: HÖHN (**12**). Memecylon tinctorium aus der Familie Melastomataceae enthält nach DRAGGENDORFF (**13**) in den Blättern ein Glucosid.

Cornaceae: Aucubin aus den Samen der Aucuba japonica, krystallisierbar, durch Emulsin spaltbar: BOURQUELOT und HÉRISSEY (**14**). Aucubin $C_{13}H_{19}O_8$, H_2O liefert bei der Hydrolyse d-Glucose und Aucubigenin $C_7H_9O_3$. Dasselbe Glucosid findet sich nach HÉRISSEY und LEBAS (**15**) in mehreren Arten von Garrya (elliptica, macrophylla, Thuretii), sodann bei Plantago-Arten nach BOUDIER (**16**); LEBAS (**17**) fand es in sämtlichen Formen der Aucuba japonica. Araliaceae: die meisten hier vorkommenden Glucoside wurden bei den Saponoiden namhaft gemacht. Zu erwähnen ist noch das von DANZEL (**18**) aus Fatsia japonica (Thunb.) gewonnene amorphe Glucosid, welches als Araliin bezeichnet wurde, jedoch von dem aus Aralia spinosa gewonnenen Stoff offenbar verschieden ist. Es zerfällt bei der Hydrolyse in d-Glucose und Aralidin; letzteres krystallisiert, F 246—8°, unlöslich in Wasser, besitzt Säurecharakter. HCl-Dämpfe färben den Inhalt der Sekretkanäle rot.

Umbelliferae: Kellin aus dem Samen von Ammi Visnaga: MUSTAPHA (**19**). Osmorrhizaglucosid aus der Wurzel von Osmorrhiza longistylis Raf.: GREEN (**20**).

Sympetalae. Ericaceae: Ericolin, weit verbreitet bei Ericaceen, in den Blättern von Ledum, Erica, Calluna, Rhododendron, Gaultheria,

1) W. SKEY, Chem. News, *27*, 190 (1873). — **2**) T. H. EASTERFIELD u. B. C. ASTON, Proc. Chem. Soc., *19*, 191 (1903). — **3**) DRAGGENDORFF, Arch. Pharm., *212*, 97 (1878). — **4**) PRESCOTT, Amer. Journ. Pharm. (4), *50*, 563. G. ROMM, Chem. Zentr. (1885), p. 442. W. NAYLOR u. E. CHAPELIN, Pharm. Journ. (1889), p. 273. — **5**) E. SCHUNCK, KNECHT u. MARCHLEWSKI, Ber. chem. Ges., *27*, 487 (1894). — **6**) L. ROSENTHALER, Chem.-Ztg. (1910), p. 329. — **7**) K. TSUNO, Monatsh. prakt. Tierheilkunde, *6*, 455 (1895). — **8**) LATSCHINOW, Chem. Zentr. (1890), I, 429. W. BRÄUTIGAM, Arch. Pharm., *238*, 555 u. 561 (1900). — **9**) W. NANNINGA, Kochs Jahresber. Gär.org., *11*, 389 (1900). — **10**) CRUTCHER, Amer. Journ. Pharm., *60*, 390 (1888). — **11**) VAN RIJN, Arch. Pharm. (1897). — **12**) J. HÖHN, Just (1883), I, 96. — **13**) DRAGGENDORFF, Pharm.-Ztg. Rußl., *21*, 232 (1882). — **14**) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Compt. rend., *134*, 1441 (1902); *138*, 1114 (1904); Ann. de Chim. et Phys. (8), *4*, 289 (1905). — **15**) HÉRISSEY u. LEBAS, Journ. Pharm. et Chim. (7), *2*, 490 (1910). — **16**) L. BOURDIER, Ebenda (6), *26*, 254 (1907). — **17**) C. LEBAS, Ebenda (6), *30*, 390 (1909). — **18**) L. DANZEL, Ebenda (7), *5*, 530 (1912); Bull. Sci. Pharm., *19*, 329 (1912). — **19**) J. MUSTAPHA, Compt. rend., *89*, 442 (1879). — **20**) H. J. GREEN, Amer. Journ. Pharm., *54*, 149 (1882).

Epigaea: ROCHLEDER und SCHWARZ, OXLEY (1), Cassiope: WICHMANN (2). Amorphe Substanz, $C_{34}H_{56}O_{21}$. Sein Aglucon, Ericinol, $C_{10}H_{16}O$, ist ein eigentümlich riechendes Oel. Rhododendrin in den Blättern von Rhododendron chrysanthum Pall. ARCHANGELSKI (3); krystallinisch, $C_{16}H_{22}O_7$. Liefert bei der Hydrolyse das kampherartige Rhododendrol $C_{10}H_{12}O_2$ und Glucose. Andromedotoxin oder Asebotoxin, entdeckt von PLUGGE (4) in den Blättern von Andromeda polifolia, von EIJKMAN (5) in Andr. japonica. Es wurde durch PLUGGE, ZAAYER, LASCHÉ, BOORSMA (6) noch bei vielen anderen Ericaceen nachgewiesen: Azalea, Rhododendron ponticum und javanicum Reinw., Pernettya repens, in Kalmia; unter den Pirolaceen bei Monotropa uniflora. Gibt Rotfärbung mit konzentr. Schwefelsäure. Formel $C_{31}H_{51}O_{10}$. Die Lokalisation in den Geweben untersuchte TUNMANN (7) mittels der Reaktion mit konz. HCl oder H_2SO_4, und fand das Glucosid allgemein im Parenchym verbreitet. Asebotin $C_{24}H_{28}O_{12}$ ist ein zweites Glucosid in Andromeda japonica nach EIJKMAN (8), dessen Spaltungsprodukte das krystallisierbare Asebogenin $C_{18}H_{18}O_7$ und Glucose sind. BOURQUELOT (9) wies nach, daß das Glucosid der Kalmia latifolia mit Asebotin identisch ist. Agauria pyrifolia, toxisches Glucosid in Früchten, Blättern, Blüten und Samen: RADAIS und SARTORY (10).

Primulaceae: im Rhizom der Primula officinalis wiesen GORIS und MASCRÉ (11) zwei Glucoside nach, Primiverin und Primulaverin, nebst einem auf dieselben wirksamen Enzym, Primiverase, das auch bei Anagallis und anderen Primulaceen vorhanden ist, und nicht identisch ist mit Emulsin. GORIS und seine Mitarbeiter scheinen die Natur des aromatischen Aglucons beider Glucoside aufgeklärt zu haben. Primiverin wäre β-Methoxyresorcylsäureglucosid und Primulaverin das Glucosid der Metamethoxysalicylsäure. Beide liefern bei der Spaltung zwei Äquiv. d-Glucose. Die Sapotaceenglucoside gehören anscheinend sämtlich zu den Saponoiden.

Oleaceae: Phillyrin, ein in mehreren Oleaceen gefundenes Glucosid: Arten von Phillyrea, Olea fragrans, Forsythia suspensa: BERTAGNINI, EIJKMAN (12), wahrscheinlich von der Formel $C_{26}H_{32}O_{11}$. Sein Spaltungsprodukt Phillygenin $C_{20}H_{22}O_6$ steht vielleicht zum Coniferylalkohol in Beziehung; bei der trockenen Destillation liefert es Eugenol und Vanillin.

Oleuropein, nach BOURQUELOT und VINTILESCO (13) ein Glucosid aus den Blüten, Früchten und der Rinde des Ölbaumes, durch Emulsin

1) ROCHLEDER u. SCHWARZ, Sitz.ber. Wien. Ak., *9*, 308 (1852). J. OXLEY, Just (1873), p. 290. THAL, Dissert. Dorpat 1883. A. KANGER, Chem.-Ztg., *27*, 794 (1903). — 2) A. WICHMANN, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., *50*, 561 (1912). — 3) ARCHANGELSKI, Arch. exp. Pathol., *46*, 313 (1901). — 4) P. C. PLUGGE, Arch. Pharm., *221*, 1, 813 (1883). — 5) J. F. EIJKMAN, Ber. chem. Ges., *16*, 86 (1883). — 6) PLUGGE, Arch. Pharm., *22*, 905 (1884); *229*, 552 (1891). DE ZAAYER u. PLUGGE, Pflüg. Arch., *40*, 480 (1887). J. M. LASCHÉ, Just (1889), I, 370. BOORSMA, Med. s'Lands Plantentuin, *31* (1900). — 7) O. TUNMANN, Apoth.-Ztg., *26*, 555 (1911). — 8) J. F. EIJKMAN, Ber. chem. Ges., *16*, 2769 (1883). — 9) E. BOURQUELOT u. A. FICHTENHOLZ, Compt. rend., *153*, 1500 (1911); Journ. Pharm. Chim. (7), *5*, 49 (1912); Ebenda 296; Compt. rend., *154*, 526 (1912). — 10) M. RADAIS u. A. SARTORY, Compt. rend., *153*, 964 (1911). — 11) A. GORIS u. J. DUCHER, Bull. Sci. Pharm., *13*, 536 (1906). A. GORIS u. M. MASCRÉ, Compt. rend., *149*, 947 (1909); Bull. Sci. Pharm., *16*, 695 (1909); *19*, 577 (1912). Der Zucker ist Glucoxylose: GORIS u. VISCHNIAC, Compt. rend., *169*, 871 u. 975 (1919). — 12) Berzelius Jahresber., *17*, 306 (1838). C. BERTAGNINI, Lieb. Ann., *92*, 109 (1854). F. J. EIJKMAN, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *5*, 127 (1886). — 13) E. BOURQUELOT u. J. VINTILESCO, Compt. rend., *147*, 533 (1908); Journ. Pharm. et Chim. (7), *1*, 292 (1910). VINTILESCO, Thèse Paris 1911. B. L. VANZETTI, Acc. Linc. Roma (5), *18*, II, 188 (1909).

spaltbar. Der Gehalt daran nimmt während der Reife und des Trocknens der Früchte ab, so daß die Handelsoliven nichts mehr davon enthalten. Das Aglucon ist nicht näher bekannt. Ibotin aus den Samen von Ligustrum Ibota Sieb.: MARTIN (1). Chionanthin in Stamm- und Wurzelrinde von Chionanthus virginica, $C_{22}H_{28}O_{19}$, ist nach W. VON SCHULZ (2) ein Saponoid. Loganiaceae: Loganin in der Fruchtpulpa von Strychnos Nux vomica: DUNSTAN und SHORT (3), $C_{26}H_{36}O_{14}$ oder $C_{25}H_{34}O_{14}$, krystallisierbar, gibt eine purpurrote Schwefelsäure-Reaktion. Das von LAURENT und BOURQUELOT (4) genauer studierte Glucosid aus den Samen von Strychnos Vacacoua Baill. ist stickstoffhaltig, und vielleicht als glucosidisches Alkaloid aufzufassen; krystallisierbar, Zusammensetzung $C_{16}H_{23}O_3N + H_2O$. Bankakosin ist durch Emulsin spaltbar.

Gentianaceae: Menyanthes trifoliata erwies sich schon in älteren Untersuchungen von LUDWIG und KROMAYER (5) glucosidhaltig; diese Forscher beschrieben ein amorphes Menyanthin $C_{33}H_{50}O_{14}$, dessen Spaltungsprodukt Menyanthol $(C_7H_{11}O_2)_x$ aromatisch riecht, und Phenol- und Aldehydcharakter besitzt. BRIDEL (6) nennt das von ihm aus Menyanthesblättern gewonnene Glucosid Meliatin. Es hat die Formel $C_{15}H_{22}O_9$, ist krystallisierbar, durch Emulsin spaltbar, sein Aglucon hat die Zusammensetzung $C_9H_{12}O_4$. Trockene Blätter sind glucosidfrei; das Rhizom enthält am meisten von Meliatin. Der Glucosidgehalt ändert sich sehr wenig in den verschiedenen Jahreszeiten. Erythrocentaurin aus Erythraea Centaurium und Sabatia vulgaris $C_{27}H_{24}O_8$: LENDRICH (7). HÉRISSEY und BOURDIER (8) isolierten aus Erythraea Centaurium das durch Emulsin spaltbare Glucosid Erytaurin, farblose Krystalle, Lösung linksdrehend. Mehrere Glucoside sind aus verschiedenen Gentiana-Arten zu nennen. Gentiopikrin, zuerst aus dem Rhizom der Gentiana lutea bekannt geworden: KROMAYER, BOURQUELOT (9), eine krystallisierbare Substanz der Zusammensetzung $C_{16}H_{20}O_9$, ist in derselben Menge auch enthalten in Gent. Pneumonanthe (10), asclepiadea (11), punctata (12), cruciata (13), purpurea (14), überall weitaus in größter Menge im unterirdischen Stamm. Sodann fand sich dasselbe Glucosid auch vor in Chlora perfoliata und Sweertia perennis (15). Die Spaltung erfolgt in Glucose und Gentiogenin, $C_{10}H_{10}O_4$, welches durch BOURQUELOT bei geeigneter Verdünnung krystallinisch abgeschieden werden konnte (16). Emulsin katalysiert die

---

1) G. MARTIN, Arch. Pharm., *213*, 338 (1878). — 2) W. v. SCHULZ, Arbeit. Pharm. Inst. Dorpat, *14*, 113 (1896). — 3) W. R. DUNSTAN u. F. W. SHORT, Ber. chem. Ges., *17*, Ref. p. 359 (1884). — 4) J. LAURENT, Journ. Pharm. et Chim. (6), *25*, 225 (1907). E. BOURQUELOT u. H. HÉRISSEY, Compt. rend., *144*, 575 (1907); Journ. Pharm. et Chim. (6), *25*, 417 (1907); *28*, 433 (1908); Compt. rend., *147*, 750 (1908); Arch. Pharm., *247*, 56 (1909). — 5) LUDWIG u. KROMAYER, Ebenda, *108*, 263 (1861). — 6) M. BRIDEL, Journ. Pharm. et Chim. (7), *2*, 165 (1910); Ebenda, 105; *4*, 49 (1911); *7*, 529 (1913); Compt. rend., *152*, 1694 (1911); Thése Paris 1913. — 7) K. LENDRICH, Arch. Pharm. (1892), p. 48. — 8) H. HÉRISSEY u. L. BOURDIER, Journ. Pharm. et Chim., *28*, 252 (1908). — 9) KROMAYER, Arch. Pharm., *110*, 27. BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Compt. rend., *131*, 113 (1900). GUYOT, Thèse Genève 1917. Darstellung: BOURQUELOT u. BRIDEL, Journ. Pharm. et Chim. (7), *1*, 156 (1910). — 10) BOURQUELOT u. BRIDEL, Ebenda, *2*, 149, 156 (1910). — 11) BRIDEL, Ebenda, *7*, 241 (1912); Compt. rend., *155*, 1164 (1912). — 12) BRIDEL, Ebenda, *156*, 627 (1913). — 13) BRIDEL, Journ. Pharm. et Chim. (7), *7*, 392, 486 (1913). — 14) BRIDEL, Ebenda, *10*, 62 (1914). — 15) BOURQUELOT u. BRIDEL, Ebenda (7), *1*, 109 (1910); Compt. rend., *150*, 114 (1910). BRIDEL, Ebenda, *155*, 1029 (1912); Journ. Pharm. et Chim. (7), *6*, 481 (1912). — 16) H. HÉRISSEY, Ebenda (6), *22*, 249 (1905). BOURQUELOT u. BRIDEL, Ebenda (7), *5*, 534 (1912); Compt. rend., *154*, 1259 (1912).

Spaltung auch in alkoholischer Gentiopikrinlösung (**1**). Außer Gentiopikrin fand TANRET (**2**) noch zwei andere Glucoside der Enzianwurzel auf: das Gentiin, krystallisiert, $C_{25}H_{28}O_{14}$, isomer mit Gentisin, spaltbar in d-Glucose, Xylose und Gentienin $C_{14}H_{10}O_5$ (vgl. p. 405); dann entdeckte TANRET (**3**) das amorphe Gentiamarin $C_{16}H_{20}O_{10}$ oder $C_{16}H_{22}O_{10}$. Nach BURMANN (**4**) kommen in Alkoholextrakt der Enzianwurzel auf 7,57 Teile Gentiopikrin 8,71 Teile Gentiamarin. Gentiana acaulis lieferte BRIDEL (**5**) ein neues Glucosid, Gentiacaulin, vielleicht $C_{47}H_{60}O_{29}$, welches durch Mandelemulsin nicht angegriffen wird. Das Aglucon Gentiacaulein bildet hellgelbe Nadeln von F = 173°. Bei der Hydrolyse entstehen Glucose und Xylose. Das Glucosid ist linksdrehend in wässeriger Lösung. Frische Wurzeln enthalten davon etwa doppelt so viele als die Stengel; Ausbeute 0,92—2,47%.

Apocynaceae. Von Adenium Honghel DC. gaben PERROT und LEPRINCE (**6**) ein toxisches Glucosid, $C_{20}H_{31}O_8$ an; späteren Mitteilungen von LEPRINCE (**7**) zufolge handelt es sich aber um einen nicht glucosidischen Stoff Adeniin $C_{19}H_{28}O_8$, F 84—85°, unlöslich in Wasser, mit den Eigenschaften eines Herzgiftes. Von Adenium coetaneum gibt KRAUSE ein glucosidisches Pfeilgift an (**8**). Strophanthin, das durch HARDY und GALLOIS (**9**) aufgefundene krystallisierbare Glucosid der Samen von Strophanthus hispidus, Kombé u. a. A., findet sich auch in der Wurzelrinde und anderen Organen der Strophanthus-Arten (FRASER, KARSTEN (**10**); in den Samen nach DUMAS (**11**) etwa 5—6%. Nach MANN (**12**) steigt der Glucosidgehalt der Strophanthussamen bis 7,76%. Die Glucoside aus Hispidus-Samen und Kombé-Samen stehen sich nach HEFFTER (**13**) sehr nahe; das Strophanthidin aus beiden ist identisch. Über das krystallisierende Strophanthin aus den Samen von Str. gratus hat THOMS und GILG Mitteilungen gemacht (**14**). Über die Eigenschaften des Strophanthins berichteten ARNAUD, KOHN und KULISCH, sowie FEIST (**15**). Die erstgenannten Forscher gaben die Formel $C_{31}H_{48}O_{12}$, hingegen FEIST $C_{32}H_{48}O_{16}$. Auch bezüglich des bei der Spaltung entstehenden Zuckers ist eine sichere Meinung bisher nicht erzielt worden. Das Strophanthidin $C_{28}H_{40}O_6$, gibt bei Oxydation mit Chromsäure Benzoesäure. Nach FEIST gibt es noch ein zweites Strophanthusglucosid, das Pseudo-strophanthin $C_{38}H_{58}O_{15}$, welches andere Spaltungsprodukte als Strophanthin liefern soll. In der Rinde von Nerium Oleander, auf deren Strophanthingehalt DUBIGADOUX

---

1) BOURQUELOT u. BRIDEL, Journ. Pharm. et Chim. (7), *4*, 385 (1911). — **2**) GEO. TANRET, Compt. rend., *141*, 207, 263 (1905); Bull. Soc. Chim. (3), *33*, 1059 (1905); Ebenda, 1071 u. 1073. — **3**) G. TANRET, Bull. Soc. Chim. (3), *33*, 1071 (1905). — **4**) J. BURMANN, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *48*, 755 (1910). — **5**) M. BRIDEL, Journ. Pharm. et Chim. (7), *8*, 241 (1913); Ebenda, *10*, 329 (1914); Ebenda, p. 929. — **6**) E. PERROT u. M. LEPRINCE, Compt. rend., *149*, 1393 (1909). — **7**) LEPRINCE, Bull. Sci. Pharm., *18*, 337 (1912); Schweiz. Woch.sch. Chem. u. Pharm., *50*, 675 (1913). — **8**) M. KRAUSE, Berl. klin. Woch.sch. (1910), Nr. 37. Auch R. BOEHM, Arch. exp. Path., *26*, 889 (1880). — **9**) E. HARDY u. N. GALLOIS, Compt. rend., *84*, 261 (1877); Ber. chem. Ges., *10*, 492 (1877). — **10**) T. R. FRASER, Pharm. Journ., *19*, 660 (1889). W. KARSTEN, Ber. pharm. Ges., *12*, 241 (1902). — **11**) V. DUMAS, Just (1895), II, 378. — **12**) E. W. MANN, Pharm. Journ. (4), *23*, 93 (1906). Darstellung: SAMAAN, Pharm. Journ. (4) *49*, 66 (1919). — **13**) A. HEFFTER u. F. SACHS, Biochem. Ztsch., *40*, 83 (1912). Über verschiedene Pfeilgifte: H. PABISCH, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., *47*, 509 (1909). — **14**) H. THOMS, Ber. pharm. Ges., *14* (1904), p. 104. E. GILG, Ebenda, p. 90. BRAUNS u. CLOSSEN, Arch. Pharm., *252*, 294 (1914). Strophantinbestimmung: J. B. LAMPART u. A. MÜLLER, Ebenda, *251*, 609 (1914). — **15**) ARNAUD, Compt. rend., *107*, 179 (1888). L. KOHN u. V. KULISCH, Ber. chem. Ges., *31*, 514 (1898); Monatsh. Chem., *19*, 385 (1898). F. FEIST, Ber. chem. Ges., *31*, 534; *33*, 2063 (1900).

und DURIEU (1) aufmerksam gemacht haben, findet sich nach LEULIER (2) 1,82% Pseudostrophanthin oder l-Strophanthin. Strophanthinprobe: Grünfärbung mit eisenhaltiger Schwefelsäure (3). Das Lulengo-Pfeilgift aus dem Kongogebiet, unbekannter Abstammung, enthält nach SANTESSON einen giftigen Stoff vom Strophanthintypus (4). Ouabain, von ARNAUD (5) aus dem Holze der Acocanthera Ouabaio Cathel. dargestellt, soll nach LEWIN und STADELMANN (6) auch aus dem Holze der Carissa (Acocanthera) Schimperi DC. zu gewinnen sein; amorphe Substanz der Zusammensetzung $C_{30}H_{48}O_{13}$. Außerdem im Samen von Strophanthus gratus Franch. (syn. glaber Corn.) gefunden. Nach ARNAUD krystallisiert Ouabain und hat die Formel $C_{30}H_{46}O_{12}$. Als Hydrolysenprodukt wird Rhamnose angegeben. Damit identisch ist das von THOMS und MANNICH (7) dargestellte „g-Strophanthin". Leocin wurde von FRASER und TILLIE (8) ein Glucosid aus Acocanthera Deflersii Schwf. genannt. Ein Homologon zum Ouabain ist nach FAUST (9) das Acocantherin, ein aus Ac. abyssinica (Hochst.) stammendes Glucosid $C_{32}H_{50}O_{12}$, welches als Dimethylouabain anzusehen ist. Auch dieses gibt bei der Hydrolyse Rhamnose. BRIEGER und DIESSELHORST (10) isolierten ein weiteres, angeblich von Acocanthera abyssinica stammendes Glucosid aus dem „Schaschi"-pfeilgift, $C_{29}H_{44}O_{13}$, welches sie Abyssinin nannten. Ähnlich dürfte auch das Carissin sein, welches BANCROFT (11) von Carissa ovata R. Br. var. stolonifera Bail. angab. Nach MAIDEN und SMITH (12) findet es sich in der Rinde dieses Baumes. Pachypodiin, ein als Herzgift wirkendes Glucosid aus der Wurzelknolle von Pachypodium Sealii: HELLY (13). Nach BOORSMA sind glucosidführende Pflanzen noch in den Gattungen Vallaris, Pottsia, Aganosma, Kickxia zu finden; ferner sind Allamanda cathartica L. und Willoughbya firma zu nennen, nach PECKOLT (14) auch Hancornia. Die Glucoside von Nerium Oleander, mit denen sich zuerst LUKOWSKY, sowie BETELLI (15) befaßten, sodann besonders SCHMIEDEBERG, sind noch nicht ganz aufgeklärt. Das Hauptglucosid sollte das Oleandrin sein, welches von dem digitaleinartigen Neriin und dem Nerianthin begleitet werde. Doch fand LEULIER (16), daß Oleandrin wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt des ursprünglich vorhandenen l-Strophanthins darstellt. In der Rinde von Nerium hatte PIESZCZEK (17) das krystallisierende Rosaginin außer Neriin an-

1) DUBIGADOUX u. DURIEU, Journ. Pharm. (1898), Nr. 10. — 2) A. LEULIER, Journ. Pharm. et Chim (7), *4*, 157; *5*, 108 (1912). — 3) Hierzu G. SHARP, Pharm. Journ., Sept. 1., 1906. Am besten mit 80%iger Schwefelsäure an trockenen Schnitten: GILG u. SCHUSTER, Ber. pharm. Ges., *29*, 220 (1919). Ferner BALDONI, Arch. Farm. sper., *19*, 511 (1915). REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *56*, 159 (1915). BOHRISCH, Pharm.-Ztg., *63*, 318 (1918). — 4) SANTESSON, Skand. Arch. Physiol., *25*, 131 (1917). — 5) ARNAUD, Compt. rend., *107*, 1011 (1888); Ebenda, p. 1162; Ebenda *126*, 346 u. 1208 (1898). LEWIN, Virch. Arch., *134*, 231 (1893). — 6) L. LEWIN u. E. STADELMANN, Berl. klin. Woch.sch. (1906), Nr. 50. — 7) H. THOMS, Ber. pharm. Ges., *14*, 105 (1904). Auch das von BRIEGER, Dtsch. med. Woch.sch., *25*, Nr. 39 (1899) untersuchte „Wakambapfeilgift" gehört vielleicht hierher: L. BRIEGER u. M. KRAUSE, Ztsch. exp. Pathol., *1*, 93 (1905). — 8) R. TH. FRASER u. TILLIE, Pharm. Journ. (1895—96), p. 76. — 9) E. S. FAUST, Arch. exp. Pathol., *48*, 272; *49*, 446 (1903). — 10) L. BRIEGER u. G. DIESSELHORST, Chem. Zentr. (1903), I, 425; Biochem. Zentr. (1903), Ref. Nr. 1139. Ferner R. FREUND, Ztsch. exp. Pathol. u. Ther., *1*, 557 (1905). MERCK, Bericht 1905, p. 1. — 11) T. L. BANCROFT, Pharm. Journ. Tr. (3), *25*, 253 (1894). — 12) MAIDEN u. SMITH, Just (1896), II, 473. — 13) K. HELLY, Ztsch. exp. Pathol. u. Ther., *2*, 247 (1905). — 14) TH. PECKOLT, Ber. pharm. Ges. (1909), p. 529; (1910), p. 37. — 15) LUKOWSKY, Journ. Pharm. (3), *46*, 397 (1861). BETELLI, Ber. chem. Ges., *8*, 1197 (1875). E. FINOCCHI, Ebenda, *14*, 2602 (1881). — 16) A. LEULIER, Journ. Pharm. et Chim. (7), *4*, 157; *5*, 108 (1912). — 17) E. PIESZCZEK, Arch. Pharm., *228*, 352 (1890).

gegeben, und auch LEULIER sagt, daß junge Triebe ein von Strophanthin verschiedenes Glucosid führen. Bei Nerium odorum Sol. fand GREENISH (1) in Stamm und Wurzelrinde zwei Glucoside, Neriodorin und Neriodorein. SCHMIEDEBERG hält dieselben aber für identisch mit Oleandrin und Neriin. Die Oleanderglucoside sind nach STRAUB (2) als wasserlösliche Tannoidverbindungen in den Geweben vorhanden. BOSE (3) gab noch ein drittes Glucosid, Karabin $C_{21}H_{49}O_6$ an, welches wie die beiden anderen saponinartigen Charakter haben soll. Der digitalisartigen Wirkung verschiedener Apocynum-Arten (A. cannabinum, androsaemifolium, venetum), von denen früher eine ganze Reihe glucosidischer Stoffe angegeben waren [Apocynein-SCHMIEDEBERG, Cynotoxin-FINNEMORE, Apocynamarin-MOORE, Androsin-ROSENTHALER (4)] liegt nach WINDAUS (5) nur ein einziges Glucosid Cymarin zugrunde, welches in Wurzel und Stengeln dieser Pflanzen vorkommt. Cymarin, zuerst dargestellt von TAUB und FICKEWIRTH (6), ist ein alkohollöslicher krystallisabler Stoff, dessen Lösungen rechtsdrehen. Es gibt die LIEBERMANNsche Cholestolprobe genau wie Cholesterin und die KELLER-KILIANIsche Digitoxinprobe mit Fe-haltiger H_2SO_4 und Eisessig. Die Zusammensetzung ist $C_{30}H_{44}O_9$. Die Hydrolyse liefert das krystallisierende Cymarigenin $C_{23}H_{30}O_5$, das mit MOOREs Apocynamarin identisch ist, und einen Zucker $C_7H_{14}O_4$, die Cymarose, welche wahrscheinlich einen Methyläther der Digitoxose CH(OH) . CH(OH) . CH_2 . COH darstellt. Alkalien spalten den Zucker aus Cymarin nicht ab, sondern öffnen nur einen Lactonring unter Entstehung der Cymarinsäure $C_{30}H_{48}O_{10}$. WINDAUS stellte fest, daß das Strophanthidin und das Cymarigenin identisch sind. Die Aglucone von Antiarin, Digitoxin, Digitalin und Cymarin sind sämtlich einander nahestehende Oxylactone:

Antiarigenin	$C_{21}H_{28}O_5$
Digitoxigenin	$C_{22}H_{32}O_4$
Digitaligenin	$C_{22}H_{30}O_3$
Strophanthidin (Cymarigenin) .	$C_{23}H_{30}O_5$

Cymarigenin und Strophanthidin geben beide mit $KMnO_4$ oxydiert dieselbe Säure $C_{27}H_{38}O_9$, die von FEIST angegebene Strophanthussäure. In der Rinde der Plumiera acutifolia Poir. kommt das krystallisierbare Glucosid Plumierid vor: MERCK, BOORSMA, FRANCHIMONT (7). Identisch damit ist das von PECKOLT (8) angegebene Agoniadin aus Plumiera lancifolia. In den Samen von Cerbera Odollam Gärtn. ist das krystallisierbare Cerberid enthalten, nach PLUGGE (9) $C_{27}H_{40}O_8$, entdeckt von DE VRIJ (10). Sein Aglucon ist Cerberetin $C_{19}H_{26}O_4$. GRESHOFF unterschied noch ein Odollin

---

1) H. GREENISH, Pharm. Journ. Tr. (1881), 873; (1883), p. 289. — 2) STRAUB, Arch. exp. Pathol., *82*, 327 (1918). — 3) R. C. BOSE, Proc. Chem. Soc., *17*, 92 (1901). — 4) O. SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Pathol., *16*, 149 (1882); Ber. chem. Ges., *16*, 253 (1883). H. FINNEMORE, Proc. Chem. Soc., *25*, 77 (1909). LAIDLAW, Journ. of Physiol., *38*, p. LXXVI (1909). W. C. MOORE, Journ. Chem. Soc., *105*, 734 (1909). ROSENTHALER, Chem.-Ztg., 1910, p. 329. — 5) WINDAUS u. HERRMANNS, Ber. chem. Ges., *48*, 979 u. 991 (1915). TRIER, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *53*, 489 (1915). Früher E. IMPENS, Pflüg. Arch., *153*, 239 (1913). BONSMAN, Dtsch. med. Woch.sch., *40*, Nr. 1 (1914). — 6) Zit. bei WINDAUS, l. c., p. 979. — 7) MERCK, Chem. Zentr. (1896), I, p. 561. BOORSMA, Med. s'Lands Plantentuin, *13*, 11 (1894). A. FRANCHIMONT, Chem. Zentr. (1899), II, 879; (1901), I, 784. — 8) PECKOLT, Arch. Pharm., *192*, 34 (1870); Ber. pharm. Ges. (1909), p. 529; (1910), p. 37. — 9) P. C. PLUGGE, Arch. Pharm., *231*, 10 (1892); Chem. Zentr. (1893), I, 426. — 10) DE VRIJ, Sitz.ber. Wien. Ak. (1864). GRESHOFF, Verslag s'Lands Plantentuin (1890), p. 70; (1898), p. 131; Ber. chem. Ges., *23*, 3537 (1890).

aus derselben Pflanze. Nach PLUGGE ist das Tanghinin aus Cerbera Tanghinia Hook. (Syn. Tanghinia venenifera) mit Cerberid isomer. Da jedoch diese Pflanze meist mit Cerbera Odollam verwechselt worden zu sein scheint, dürften möglicherweise beide Glucoside das Cerberid betreffen. Die Samen von Thevetia neriifolia Juss. enthalten nach DE VRIJ (1) das krystallisierende Thevetin. WARDEN (2) ermittelte noch ein zweites Glucosid daraus. Thevetin wurde von PECKOLT auch aus Thevetia Ahouai DC. angegeben. Von Thevetia Iccotli A. DC. gewann HERRERA (3) das Thevetosin. Endlich werden mehrere Glucoside aus den Blättern von Urechites suberecta M. Arg. angegeben; BOWREY (4) führt an: Urechitin $C_{28}H_{42}O_8$, Urechitoxin $C_{13}H_{20}O_5$; letzteres dürfte aber ein Spaltungsprodukt des Urechitins sein. Urechitin gibt eine rotviolette Reaktion mit Schwefelsäure.

Auch die Asclepiadaceen sind eine an toxischen Glucosiden reiche Pflanzenfamilie. Ob es der Milchsaft ist, welcher als Hauptsitz dieser Stoffe anzusehen ist, oder ob das Parenchym der Rinde, des Samens usw. diese Glucoside diffus verteilt enthält, ist ebenso wie bei den Apocynaceen noch nicht näher festgestellt. Periploca graeca L. enthält ein Glucosid, welches LEHMANN und BURSCHINSKI (5) als Periplocin $C_{30}H_{48}O_{12}$ beschrieben. Seine Eigenschaften studierten LEHMANN und FEIGL genauer (6). Es krystallisiert, gibt eine blaue Schwefelsäurereaktion; bei der Hydrolyse liefert es d-Glucose (?) und Periplogenin $C_{24}H_{34}O_5$. Das Asclepiadin ist nach GRAM (7) das Glucosid von Asclepias curassavica und Cynanchum Vincetoxicum. Vielleicht ist das im Milchsafte der erstgenannten Pflanze enthaltene Asclepion $C_{20}H_{34}O_3$ ein Spaltungsprodukt dieses Glucosides. TANRET (8) gab aus der Wurzel von Asclepias ein mit Glycyrrhizin isomeres Glucosid, Vincetoxin, an. Nach KUBLER (9) ist das glucosidische Vincetoxin aus der Wurzel von Cyn. Vincetoxicum von der Zusammensetzung $C_{50}H_{82}O_{20}$ mit 4 Methoxylgruppen. Von Cynanchum caudatum Max. beschrieb IWAKAWA (10) einen Stoff von pikrotoxinartiger Wirkung, Cynanchotoxin, F = 125—128°, mit welchem das Phytolaccotoxin identisch zu sein scheint. Uzarin, aus der Wurzel von Gomphocarpus-Arten (Uzara-Wurzel), untersucht von HENNIG und von KOFLER (11), soll der Zusammensetzung $C_{75}H_{103}O_{30} + 9$ aq. entsprechen, und liefert bei der Hydrolyse Uzaridin $C_{18}H_{24}O_5$, Glucose und n-Propylalkohol; gibt die Reaktion von KILIANI. Die Rinde von Marsdenia Condurango (syn. Gonolobus Condurango Trian.) wurde schon von VULPIUS, JUKNA und CARRARA (12) als glucosidhaltig erkannt. Nach KUBLER (13) handelt es sich um ein amorphes Glucosid, Condurangin $C_{40}H_{60}O_{16}$, welches sich zu Traubenzucker und das Aglucon $C_{34}H_{50}O_{11}$, mit 2 Methoxylgruppen, hydrolysieren läßt. Außerdem ergab sich ein ungesättigter alicyclischer Alkohol, Condurit $C_6H_{10}O_4$. Von den Blättern einiger Gymnema-Arten gab HOOPER (14) die glucosidische Gymnema-

---

1) DE VRIJ, Pharm. Journ. (1881), 457. — 2) C. J. H. WARDEN, Ebenda (1882), p. 42. — 3) HERRERA, Ebenda (1877), p. 854. — 4) J. BOWREY, Chem. News, *37*, 166 (1878). — 5) E. A. LEHMANN u. P. W. BURSCHINSKI, Just (1896), II, 473. — 6) E. LEHMANN, Arch. Pharm., *235*, 163 (1897). J. FEIGL, Biochem. Ztsch., *2*, 404 (1907). — 7) CHR. GRAM, Arch. exp. Path., *19*, 389 (1885). LIST, Lieb. Ann., *69*, 125 (1849). FENEUILLE, Journ. Pharm. et Chim. (2), *11*, 305 (1845). — 8) CH. TANRET, Compt. rend., *100*, 277 (1885). — 9) K. KUBLER, Arch. Pharm., *246*, 660 (1908). — 10) K. IWAKAWA, Arch. exp. Pathol., *67*, 118 (1912). — 11) W. HENNIG, Arch. Pharm., *255*, 382 (1917). KOFLER, Ebenda, p. 550. — 12) G. VULPIUS, Ebenda, *223*, 299 (1885). G. JUKNA, Chem. Zentr. (1889), I, 643. G. CARRARA, Gazz. chim. ital., *22*, I, 236 (1892). — 13) K. KUBLER, Arch. Pharm. *246*, 620 (1908). — 14) D. HOOPER, Chem. News, *59*, 159 (1889); Chem. Zentr (1887), p. 800; (1889), I, 632. Vgl. ferner F. B. POWER u. FR. TUTIN, Pharm. Journ. (4), *19*, 234 (1904).

säure $C_{32}H_{55}O_{12}$ an. Ein Glucosid aus der Wurzel von Menabea venenata Baill. beschrieb CAMUS (1). Sarcolobid ist nach GRESHOFF ein toxisches Glucosid aus der Innenrinde von Sarcolobus narcoticus Span. Glucoside für Arten von Dregea wurden angegeben von GRESHOFF für Dregea volubilis Bth. (Wattakaka), von KARSTEN (2) aus den Samen der Dregea rubicunda K. Sch.; letzteres Glucosid hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{30}O_{10}$ oder $C_{23}H_{38}O_{12}$. Aus der Wurzelrinde (Kawarwurzel) einer nicht benannten Asclepiadee, isolierten BOEHM und KUBLER (3) ein amorphes Glucosid Kawarin. GRESHOFF führt endlich in der Liste der glucosidhaltigen Asclepiadaceen Arten von Bidaria (einer Sektion von Gymnema), Tetragonocarpus (zu Marsdenia) und Symphysocarpus (Heterostemma) an.

Tubifloren. Zunächst die Glucoside der Convolvulaceen. Dieselben sind Inhaltsstoffe der Secretbehälter und nicht diffus in den Geweben verbreitet. Am längsten gekannt ist das Glucosid der Knollen von Ipomoea Purga, von KAYSER (4) als Rhodeoretin, von MAYER (5) als Convolvulin bezeichnet. Über die Reaktionen dieses nur amorph bekannten Glucosides sind die Angaben von STEVENSON (6), über den Nachweis jene von DRAGGENDORFF (7) zu vergleichen. Bei dem wenig definierten Charakter des Produktes ist es nicht zu verwundern, daß die Angaben bezüglich der Formel für das „Convolvulin" sehr auseinandergehen. KROMER (8) nahm $C_{61}H_{108}O_{27}$ an, TAVERNE (9) $C_{32}H_{62}O_{16}$, HOEHNEL (10) leitete aus einigen Derivaten des Glucosides die Formel $C_{54}H_{96}O_{27}$ für dasselbe ab. TSCHIRCH (11) stellt alle glucosidischen amorphen Convolvulaceenprodukte in seine Gruppe „Glucoresine"; in der Tat wird es besser sein, das Produkt als ein harzartiges Substanzgemenge, in dem Glucoside vertreten sind, aufzufassen und es ist der Meinung von POWER und ROGERSON (12) beizupflichten, daß das sogenannte „Convolvulin" weit davon entfernt ist, ein einheitliches Produkt darzustellen. Sicher ist es, daß bei der Hydrolyse Zuckerarten entstehen. VOTOČEK (13) fand neben d-Glucose zwei Methylpentosen, Rhodeose und Isorhodeose. Erstere ist, wie MÜTHER und TOLLENS in Bestätigung der Ansicht von VOTOČEK fanden (14), der optische Antipode der Fucose aus Fucus-Methylpentosan. In weiteren Untersuchungen von VOTOČEK (15) wurde die bis dahin übersehene Rhamnose als dritte Methylpentose aus den Spaltungsprodukten isoliert. HOEHNEL (10) schied aus dem mit Barytlauge behandelten „Convolvulin" durch Äthertrennung Methyläthylessigsäure und zwei Glucosidsäuren ab, die er Convolvulinsäure $C_{45}H_{80}O_{28}$, und Purginsäure $C_{25}H_{46}O_{12}$ nannte. Convolvulinsäure soll nach VOTOČEK krystallinisch darstellbar sein; sie gibt in der Säurehydrolyse d-Glucose, Rhodeose und Rhamnose neben dem Aglucon Convolvulinolsäure $C_{15}H_{30}O_3$. Aus Purginsäure entstehen durch Säurespaltung Decylensäure, Oxylaurinsäure und Isorhodeose. Weitere

---

1) L. CAMUS, Soc. Biol., *55*, 115 (1903). — 2) W. KARSTEN, Ber. pharm. Ges., *12*, 245 (1902). — 3) R. BOEHM u. K. KUBLER, Arch. Pharm., *246*, 663 (1908). — 4) G. A. KAYSER, Lieb. Ann., *51*, 81 (1844). HUME, Schweigg. Journ., *43*, 481 (1825). BUCHNER u. HERBERGER, Berzelius Jahresber., *12*, 243 (1833). — 5) W. MAYER, Lieb. Ann., *83*, 121 (1852); *95*, 129 (1855). — 6) A. F. STEVENSON, Ber. chem. Ges., *13*, 1998 (1880). — 7) G. DRAGGENDORFF, Just (1886), I, 192. G. WEIGEL, Chem. Zentr. (1903), II, 1450. Mikrochemie: TUNMANN, Apoth.-Ztg., 1916, p. 263. — 8) KROMER, Naturf. Ges. Dorpat, *10*, 300 (1892—94). — 9) H. J. TAVERNE, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *13*, 187 (1894). — 10) M. HOEHNEL, Arch. Pharm., *234*, 647 (1896). — 11) AL. TSCHIRCH, Die Harze, 2. Aufl., Bd. *1*, p. 886 (1906). — 12) FR. B. POWER u. H. ROGERSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *32*, 80 (1910); Pharm. Journ. (4), *29*, 7 (1909). — 13) E. VOTOČEK, Chem.-Ztg., Repert. (1900), p. 71; Chem. Zentr. (1904), I, 581. — 14) A. MÜTHER u. B. TOLLENS, Ber. chem. Ges., *37*, 306 (1904). — 15) E. VOTOČEK, Ebenda, *43*, 476 (1910).

Untersuchungen über diese offenbar höchst komplexen Körper sind abzuwarten. Die Resultate von POWER und ROGERSON stimmen übrigens mit den letzterwähnten Befunden nicht überein. Nach diesen Forschern sind Purgin- und Convolvulinsäure nicht einheitlicher Natur. Bestätigt wurde hingegen die Convolvulinolsäure, deren Aethylester krystallinisch gewonnen wurde. Außerdem wurde ein neuer zweiatomiger Alkohol, das Ipurganol $C_{21}H_{32}O_2(OH)_2$, der sich den Phytosterolen nicht unähnlich verhält und eine sehr geringe Menge von β-Methyläsculetin erhalten. Erwähnt sei, daß die biologische Wirkung von Convolvulin (und Jalapin) mit dem hämolytischen Effekt der Saponoide zusammenfällt (1). Das Glucosid von Ipomoea orizabensis Led., die die Stipites Jalapae liefert, und im Milchsafte von Convolvulus Scammonia L. aus dem Orient, zuerst von JOHNSTON (2) dargestellt, ist das Jalapin der Literatur. SPIRGATIS (3) behauptete die Identität der Stoffe aus den Stipites und dem Scammonium. Mit Jalapin befaßten sich in der Folge POLECK, KROMER, MAISCH und andere Forscher (4). Es handelt sich offenbar um ein dem „Convolvulin" verwandtes Gemisch harzartiger Glucoside. VOTOČEK (5) konstatierte auch hier die Gegenwart von Methylpentose. (Rhodeose, vielleicht auch Isorhodeose). Nach POWER und ROGERSON (6) ist das „Jalapin" der Wurzel von Ipomoea orizabensis wie Convolvulin kein einheitlicher Stoff. Die Analyse ergab außer etwas Saccharose Scopoletin, (3,4)-Dioxyzimtsäure, Hentriakontan, Ipuranol, d-α-Methylbuttersäure und Tiglinsäure, Oxyhexadecylsäure und Jalapinolsäure, letztere wahrscheinlich $C_2H_5 . CH(CH_3) . CH_2 . CHOH . (CH_2)_9 . COOH$. Das Harz der Wurzel von Convolvulus Scammonia erwies sich denselben Forschern (7) nicht völlig identisch mit Scammonium. Es waren wesentlich Glucoside und Pentoside der Jalapinolsäure und deren Methyläther; hier schien Rhamnose vorzuliegen. Außerdem Phytosterin $C_{27}H_{46}O$, Ipuranol, d-α-Methylbuttersäure, Tiglinsäure, Scopoletin und 3,4-Dioxyzimtsäure. Angesichts der unklaren Sachlage wird es nicht nötig sein, auf die von KROMER unterschiedenen Stoffe, Jalapinsäure $C_{34}H_{66}O_{20}$, die als Glucosid der Jalapinolsäure gilt, die wieder als Oxyhexadecylsäure aufzufassen sei, ferner auf die Scammonolsäure von REQUIER (8) $C_{16}H_{30}O_3$, näher einzugehen. KLIMENKO und BANTALIN (9) erhielten bei der trockenen Destillation von Jalapin Essigsäure, Tiglinsäure und Palmitinsäure. Das Glucosid Turpethin, angegeben von der Wurzel der Ipomoea Turpethum R. Br. würde nach KROMER (10) dieselbe Zusammensetzung haben wie Jalapin. Die daraus mittels Barytbehandlung zu erhaltende Turpethinsäure soll der

---

1) G. HEINRICH, Biochem. Ztsch., *88*, 13 (1918). — 2) JOHNSTON, Phil. Trans. (1840), p. 342. — 3) SPIRGATIS, Lieb. Ann., *116*, 289. — 4) TH. POLECK u. SAMELSON, Just (1884), I, 132; Chem. Zentr. (1892), II, 786; Arch. Pharm., *232*, 315 (1894). N. KROMER, Chem. Zentr. (1893), I, 33 u. 310; (1894), I, 634; Ztsch. österr. Apoth.Ver., *49*, 418 (1895); Arch. Pharm., *239*, 373 (1901). J. MAISCH, Amer. Journ. Pharm. (4), *18*, 321 (1887). STEVENSON, l. c. KINGZETT u. FARRIES, Pharm. Journ. Tr. (3), *8*, 249 (1877). PERRET, Bull. Soc. Chim., *28*, 522. SPIRGATIS, Chem. Zentr. (1894), I, 1154; Arch. Pharm., *49*, 418, 482 (1895). — 5) R. VOTOČEK u. VONDRAČEK, Ber. chem. Ges., *37*, 4615 (1904); Ztsch. Zuck.Ind. Böhm., *30*, 117 1905). Scammonium: J. WARIN, Journ. Pharm. et Chim. (6), *29*, 521 (1909). A. PAGNIELLO, Giorn. Farm. Chim., *55*, 289 (1906). Analytisches: A. GORIS u. G. FLUTEAUX, Bull. Sci. Pharm., *17*, 15 (1910). G. WEIGEL, Pharm. Zentr.Halle, *51*, 721. L. BOURDIER, Journ. Pharm. et Chim. (7), *5*, 97 (1912). GUIGNES, Bull. Soc. Chim. (4), *15*, 872 (1908). — 6) FR. B. POWER u. H. ROGERSON, Journ. Chem. Soc., *101*, 1 (1912). — 7) Dieselben, Ebenda, p. 398. — 8) P. REQUIER, Journ. Pharm. et Chim. (6), *20*, 148 (1904). — 9) E. KLIMENKO u. J. BANTALIN, Chem. Zentr. (1893), II, 489. — 10) N. KROMER, Chem. Zentr. (1892); Ztsch. österr. Apoth.Ver., *49*, 479 (1895). SPIRGATIS, Journ. prakt. Chem., *92*, 97.

Jalapinsäure isomer sein. VOTOČEK und KASTNER (1) gewannen aus der Turpethumwurzel ein neues Rhamnosid, Turpethein, in zwei Modifikationen. Ipomoein, das Glucosid der Wurzel von Ipomoea pandurata Mayer: MANZ, KROMER (2); gibt, mit Baryt gekocht, Methylcrotonsäure und Ipomoeinsäure $C_{34}H_{62}O_{18}$. Letztere liefert bei der Hydrolyse Zucker, Ipomoeolsäure und β-Methylcrotonsäure. Tampicin, das durch SPIRGATIS (3) beschriebene Glucosid aus Ipomoea simulans Haub. steht dem Jalapin sehr nahe und ist wohl damit identisch. Das in den Samen von Ipomoea hederacea Jacqu. (syn. Pharbitis Nil Chois.) vorkommende Glucosid ist nach KROMER (4) anscheinend mit Convolvulin isomer, jedoch nicht damit identisch. Cuscutin ist ein von BARBEY (5) aus Cuscuta Epithymum angegebenes, nicht genauer bekanntes Glucosid. Boragaceae: GRESHOFF (1898) gab von javanischen Ehretia- und Cordia-Arten Glucoside an. Verbenaceae: Wasserlösliches Glucosid Verbenalin aus Verbena officinalis: BOURDIER (6) GRIMBERT (7); krystallisiert, $C_{17}H_{25}O_{10}$, linksdrehend, $F = 181{,}5^0$. Das Aglucon ist $C_{11}H_{15}O_5$, nicht näher erforscht. Labiatae: Orthosiphonin, ein von ITALLIE (8) aus den Blättern von Orthosiphon stamineus Bth. gewonnenes krystallinisches Glucosid. Teucrin, $C_{21}H_{24}O_{11}$, aus dem Kraute von Teucrium fruticans von OGLIALORO (9) dargestellt, gelb gefärbt, krystallisierend, gibt, mit HNO_3 oxydiert, Anissäure. Das Marrubiin aus Marrubium vulgare ist nach MATUSOW (10) kein Glucosid. Glucosid aus den unterirdischen Teilen von Lamium album, durch Emulsin spaltbar: PIAULT (11). In Wurzel, jungen Zweigen und Blättern von Eremostachys laciniata L. wies KHOURI (12) nach BOURQUELOTs Methode ein Glucosid nach.

Solanaceae: Dulcamarin, ein N-freies Glucosid aus den Stengeln von Solanum Dulcamara, $C_{22}H_{34}O_{10}$ nach GEISSLER (13), wurde bereits unter den Saponoiden namhaft gemacht. Hyoscipikrin soll nach HÖHN (14) ein in Hyoscyamus enthaltenes Glucosid sein. Aus Cestrum Parqui gaben MERCIER und CHEVALIER (15) ein Glucosid an, welches bei der Spaltung einen phytosterinartigen Stoff neben Zucker liefert.

Scrophulariaceae. Mit den Stoffen aus Gratiola officinalis befaßte sich schon VAUQUELIN (16). MARCHAND (17) isolierte zuerst das Gratiolin, welches WALZ (18) als Glucosid erkannte. Die neueren Untersuchungen von RETZLAFF (19) haben bestätigt, daß Gratiolin, $C_{43}H_{70}O_{15}$, ein Diglucosid ist, welches bei der Säurehydrolyse zunächst in Zucker und das glucosidische Gratioligenin $C_{27}H_{60}O_{10}$ zerfällt; letzteres liefert im weiteren Verlaufe der Hydrolyse Glucose und Gratiogenin $C_{31}H_{50}O_5$. Die von WALZ-

---

1) E. VOTOČEK u. J. KASTNER, Ztsch. Zuck. Ind. Böhm., *31*, 307 (1907). — 2) C. MANZ, Amer. Journ. Pharm., *53*, 385 (1881). KROMER, Chem. Zentr. (1893), I, 427. — 3) SPIRGATIS, Neu. Repert. Pharm., *19*, 452 (1870). — 4) KROMER, Ztsch. allg. österr. Apoth. Ver., *34*, 349 (1896); Arch. Pharm., *234*, 459 (1896). — 5) G. BARBEY, Journ. Pharm. et Chim. (6), *2*, 107 (1895). — 6) L. BOURDIER, Ebenda (6), *27*, 49 (1908); Arch. Pharm., *246*, 272 (1908); Soc. Biol., 26. Okt. 1907. A. HOLSTE, Ztsch. exp. Pathol. u. Ther., *19*, 483 (1918). — 7) L. GRIMBERT, Journ. Pharm. et Chim., Ebenda (1908). — 8) VAN ITALLIE, Ned. Tijdschr. voor Pharm. (1886), p. 2; Amer. Journ. Pharm. (4), *18*, 80 (1887). — 9) A. OGLIALORO, Ber. chem. Ges., *12*, 296 (1879). — 10) H. MATUSOW, Amer. Journ. Pharm., *69*, Nr. 4 (1897). HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, p. 1252. — 11) L. PIAULT, Journ. Pharm. et Chim. (6), *29*, 236 (1909). — 12) J. KHOURI, Ebenda (7), *1*, 17; *2*, 165 (1910). — 13) E. GEISSLER, Arch. Pharm. (3), *7*, 289 (1875). — 14) HÖHN, Ebenda (2), *141*, 215. — 15) J. MERCIER u. J. CHEVALIER, Bull. Sci. Pharm., *20*, 584 (1913). — 16) VAUQUELIN, Ann. de Chim., *72*, 191 (1809). — 17) E. MARCHAND, Journ. Chim. médic. (1845), p. 357; Berzelius Jahresber., *26*, 725 (1847). — 18) WALZ, Jahrb. Pharm., *14*, 4. — 19) F. RETZLAFF, Arch. Pharm., *240*, 561 (1902).

außerdem angegebenen Substanzen, Gratiolosin und Gratiolakrin, wurden nicht wiedergefunden; hingegen haben IMBERT und PAICHÈRE als Gratiolinin eine zweite Substanz aus Gratiola angegeben (1). Aus Linaria vulgaris Mill. gewann KLOBB (2) das Linarin $C_{50}H_{50}O_{25}$ und das gelatinöse Pectolinarin $C_{50}H_{54}O_{27}$ in je zwei Modifikationen. Das Spaltungsprodukt von Linarin, Linarphenol $C_{19}H_{14}O_7$ bildet orangerote Krystalle von F 277 bis 279°. Bei der Oxydation von Linarin wird das aromatisch riechende Linarodin $C_9H_{10}O_2$ erhalten. Glucosid aus Veronica-Arten: VINTILESCO (3), nicht näher bekannt. Curangin, in allen Teilen von Curanga amara Juss. enthalten, $C_{48}H_{77}O_{20}$, liefert bei der Spaltung Curangenin $C_{30}H_{47}O_7$ und Rhamnose nach BOORSMA (4). Samen und Blätter der meisten Digitalis-Arten enthalten toxische Glucoside, welche schon das Interesse der älteren Chemiker erregten (5). Vor allem ist Digitalis purpurea untersucht worden. GOLDENBERG (6) fand die Samen von Digit. ferruginea noch glucosidreicher. Eine charakteristische und empfindliche Reaktion für die Digitalisglucoside gaben LAFON (7), ferner KILIANI und MUNKERT (8) an; wird eine Digitalisglucoside enthaltende Probe mit gleichen Teilen Schwefelsäure und Alkohol erwärmt und verdünnte $FeCl_3$-Lösung hinzugefügt, so entsteht eine grünblaue Färbung. Die GRANDEAUsche Reaktion besteht in einer purpurroten Färbung mit Bromwasser und konz. Schwefelsäure, die TRAPPsche Probe in einer Grünfärbung von Phosphormolybänsäure beim Erhitzen (9). Mit einer durch Natriumamalgam zu Glyoxylsäure reduzierten Oxalsäurelösung, Eisessig und H_2SO_4 (Reagens von BRISSEMORET-DERRIEN) entsteht eine grüne Färbung (10). Dazu kommt noch die Reaktion von WRATSCHKO mit Orcin-HCl und $FeCl_3$, sowie die Rotfärbung mit Pikrinsäure und KOH nach BALJET (11). Krystallinische Glucosidpräparate aus Digitalis gewannen früher NATIVELLE (12), ARNAUD (13), SCHMIEDEBERG (14), von denen letzterer zwei wasserunlösliche Glucoside unterschied, krystallinisches Digitoxin und amorphes Digitalin, und zwei wasserlösliche, Digitonin und Digitalein. Weitere Fortschritte erzielte in der chemischen Aufklärung der Digitalisglucoside KILIANI (15). Nach diesem Forscher ist das Glucosidgemisch der Samen von jenem der Digitalisblätter verschieden. Aus den Samen wurden zunächst gewonnen: 1. Das bereits bei den Saponoiden erwähnte Digitonin. Die Spaltung des Digitonins mit Säuren liefert Digitogenin $C_{31}H_{50}O_6$, Galactose und Glucose (vielleicht auch noch eine Ketose).

1) IMBERT u. PAICHÈRE, Just (1902), II, 31. — 2) T. KLOBB, Compt. rend., *145*, 331 (1907); Bull. Soc. Chim. (4), *3*, 858 (1908). KLOBB u. A. FANDRE, Bull. Sci. Pharm., *13*, 535 u. 605 (1906); Bull. Sci. Chim. (3), *35*, 1210 (1906). — 3) J. VINTILESCO, Journ. Pharm. et Chim. (7), *1*, 162 (1910); Thèse Paris 1911. — 4) S. E. BOORSMA, Med. s'Lands Plantentuin, *31* (1900); Ned. Tijdschr. Pharm., *11*, 303, 366 (1899). — 5) Vgl. LE ROYER, Schweigg. Journ., *42*, 110 (1824). HOMOLLE, Berzelius' Jahresber., *26*, 720 (1847). NATIVELLE, Ebenda, p. 724. KOSMANN, Ebenda, *27*, 479 (1848). WALZ, Ebenda, *28*, 422. — 6) GOLDENBERG, Just (1894), II, 400. — 7) PH. LAFON, Compt. rend., *100*, 1463 (1885). — 8) H. KILIANI u. MUNKERT, Arch. Pharm., *234*, 273 (1896). — 9) Kritik: C. BINZ, Arch. intern. Pharm., *12*, 337 (1904). — 10) Vgl. L. GARNIER, Journ. Pharm. et Chim. (6), *27*, 369 (1908). — 11) WRATSCHKO, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., *54*, 263 (1916). H. BALJET, Pharm. Weekbl., *55*, 457 (1918). — 12) NATIVELLE, Jahresber. Fortschr. Chem. (1872), p. 763. — 13) ARNAUD, Compt. rend., *119*, 679, 701 (1889). — 14) O. SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Pathol., *16*, 149 (1883). — 15) KILIANI, Ber. chem. Ges., *23*, 1555 (1890); *24*, 331 (1891); *31*, 2454 (1898); *32*, 2201 (1899); *34*, 3562 (1901); Arch. Pharm., *230*, 250 (1892); *231*, 460 (1893); *232*, 334; *233*, 299, 311 u. 698 (1895); *234*, 273, 481 (1896); *235*, 425, 458 (1897); *237*, 466 (1899); *243*, 5 (1905). H. ZIEGENBEIN, Ebenda, *240*, 454 (1902). — Übersicht: R. KOBERT, ref. Chem. Zentr. (1912), II, 946. MERCK. Bericht 1911, p. 244; 1912, p. 182; 1916, p. 297.

Im rohen Digitonin ist übrigens nach KILIANI (1) noch ein anderes neues Glucosid enthalten, dessen Zusammsetzung noch nicht sicher ist. Ein Oxydationsprodukt ist die von KILIANI (2) untersuchte Digitogensäure $C_{28}H_{44}O_8$. Sie ist zweibasisch und läßt sich hydrolysieren zu der einbasischen Säure $C_{20}H_{32}O_6$ und dem Lacton $C_8H_{12}O_2$. 2. Digitalin, $C_{35}H_{56}O_{14}$, krystallisierbar, wenig wasserlöslich, gibt bei der Hydrolyse Digitaligenin $C_{22}H_{30}O_3$, d-Glucose und Digitalose. Letztere hat die Zusammensetzung $C_7H_{14}O_5$, liefert bei Oxydation Digitalonsäure, die keine verzweigte Kohlenstoffkette enthält, so daß die Digitalose eine Dimethylpentose zu sein scheint (3). Digitaligenin hängt mit Digitoxigenin zusammen. 3. Enthalten Samen und Blätter in geringer Menge das wasserlösliche Digitalein. Nach KILIANI (4) besteht das „Digalen" von CLOETTA (5) aus unreinem, hochprozentigem Digitalein. Aus Digitalisblättern gewann KILIANI ebenfalls Digitoxin, $C_{34}H_{54}O_{11}$, krystallisierbar, aber auch in einer kolloiden Modifikation bekannt (6). Es ist wenig in Wasser löslich, aber der wirksamste Bestandteil der Digitalis. Bei der Hydrolyse gibt es leicht Digitoxigenin $C_{22}H_{32}O_4$ und einen eigentümlichen Zucker $C_6H_{12}O_4$, die Digitoxose. Den Samen fehlt nach KILIANI das Glucosid Digitoxin, hingegen nicht dessen Aglucon, Digitoxigenin. Von anderer Seite [(CLOETTA (7)] wurde auch die Gegenwart von Digitoxin in den Samen behauptet. Mit eisenhaltiger Schwefelsäure gibt Digitoxin eine braunrote Lösung, Digitoxigenin eine eigenartige Rotfärbung mit Fluorescenz. Bei Anwendung Fe-haltigen Eisessigs mit H_2SO_4 zu gleichen Teilen, gibt nur Digitoxin eine Blaufärbung, die also durch die Digitoxose bedingt ist: KELLER (8). Nach REICHARD (9) sind die Reaktionen mit Kaliumbichromat-Schwefelsäure und jene mit Molybdänsäure für Digitoxin sehr charakteristisch. Die Digitoxose, die bisher noch nicht krystallinisch bekannt ist (10), hat nach KILIANI die Konstitution einer Methyl-Aldopentose $CH_3 . CHOH . CHOH . CHOH . CH_2 . COH$. Oxydation gibt die entsprechend gebaute einbasische Digitoxonsäure (11). Die Blätter von Digitalis enthalten nach KILIANI ferner das krystallisierbare Digitophyllin, vielleicht $C_{32}H_{52}O_{10}$, weniger löslich als Digitoxin. Hingegen ist das von KRAFT (12) aus Digitalisblättern angegebene „Gitalin" nach mehrfachen Nachuntersuchungen nur als ein Gemenge zu betrachten (13). Ein neues saponinartiges Glucosid von Digitalis ist aber nach WINDAUS und SCHNECKENBURGER (14) das Gitonin, dessen Formel als $C_{49}H_{80}O_{23}$ anzunehmen ist. Die Hydrolyse liefert Gitogenin $C_{26}H_{42}O_4$, Galactose und Pentose. Es ist in Blättern und Samen enthalten. Für die Bewertung der Digitalispräparate ist bekanntlich heute vor allem die physiologische Prüfung

---

1) KILIANI, Ber. chem. Ges., *49*, 701 (1916). — 2) H. KILIANI, Ebenda, *43*, 3562 (1910); *51*, 1613 (1918); *52*, 200 (1919); *53*, 240 (1920). — 3) KILIANI, Ebenda, *38*, 3621 (1905). — 4) KILIANI, Ebenda, *40*, 2996 (1907); Münch. med. Woch.sch., *54*, 886 (1907). — 5) M. CLOETTA, Ebenda, *54*, 987 (1907). J. BURMANN, Bull. Soc. Chim. (4), *7*, 973 (1910); *21*, 290 (1917). — 6) H. KILIANI, Münch. med. Woch.sch., *54*, 886 (1907). — 7) KELLER, Wertbestimmung v. Drogen: Dissert. Zürich 1897. M. CLOËTTA, Arch. exp. Pathol., *41*, 421 (1898); *45*, 435 (1901). — 8) C. KELLER, Ber. pharm. Ges. (1895), p. 275. R. H. LAVERMAN, Chem. Zentr. (1897), I. 1252. — 9) C. REICHARD, Pharm. Zentr.Halle, *54*, 687 (1913). — 10) H. KILIANI, Arch. Pharm. *251*, 562 (1914). — 11) KILIANI, Ber. chem. Ges., *41*, 656 (1908); *42*, 2610 (1909). — 12) F. KRAFT, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *49*, 161 (1911); Arch. Pharm., *250*, 118 (1912). W. L. SYMES, Journ. of Physiol., *44*, H. 516 (1912). — 13) H. KILIANI, Arch. Pharm., *252*, 13, 26 (1914); *256*, 255 (1916); Ber. chem. Ges., *48*, 334 (1915). L. ROSENTHALER, Schweiz. Apoth.-Ztg., *52*, 349 (1914). — 14) A. WINDAUS u. A. SCHNECKENBURGER, Ber. chem. Ges., *46*, 2628 (1913). KILIANI, Ebenda, *49*, 701 (1916); *51*, 1629 (1918).

entscheidend (1), nachdem die vorgeschlagenen chemischen Prüfungsmethoden nicht die wichtigsten Bestandteile treffen. Die Verdauungsfermente sollen die Digitalisstoffe unwirksam machen (2). Einer Untersuchung wert sind die Angaben über ungiftige kultivierte Digitalisformen (3). Nach STRAUB (4) sind die Glucoside im Digitalissamen kein Reservematerial; sie gehen in die Keimblätter über, werden aber dort weder verbraucht, noch nehmen sie an Menge zu. Die Blattglucoside entstehen schon in den ersten Laubblättern und wachsen an Menge bis zu 1% der Trockensubstanz an. Starke individuelle Schwankungen im Glucosidgehalt der Pflanzen werden öfters in der Literatur hervorgehoben. Über die Lokalisation der Blattglucoside hat BALJET (5) Erfahrungen gesammelt; die Epidermis ist daran reich. Bei Kulturversuchen hat sich ergeben, daß Düngung einen großen und günstigen Einfluß auf den Glucosidgehalt hat (6). Für Digitalis ambigua sind analoge Befunde von BURMANN (7) gesammelt.

Rhinanthin, ein bei verschiedenen Gattungen: Alectorolophus (syn. Rhinanthus), Melampyrum, Odontites, Pedicularis in den Samen nach LUDWIG (8), in den unterirdischen Teilen nach MIRANDE (9) auftretendes Glucosid. MIRANDE gab die Formel $C_{58}H_{52}O_{40}$. Orobanchen enthalten denselben Stoff. Nach PHIPSON (10) ist das Glucosid von Antirrhinum majus damit identisch, vielleicht auch ein Stoff aus Linaria vulgaris. Der Alkoholauszug von Rhinanthus färbt sich mit HCl grün. Mikrochemisch ließ sich die Blaufärbung durch HCl oder H_2SO_4 verwenden.

Bignoniaceae. Catalpin, ein von CLAASSEN (11) angegebener glucosidischer Bitterstoff aus Rinde und Früchten von Catalpa bignonioides Walt. PECKOLT (12) isolierte aus den Blättern von Sparattosperma leucantha Mart. das krystallisierende Sparattospermin $C_{19}H_{24}O_{10}$. Derselbe Autor (13) gibt ein Glucosid von Jacaranda macrantha an. Globulariaceae: Globularin aus den Blättern von Globularia Alypum L. und vulgaris L. $C_{15}H_{20}O_8$, nach HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN (14). Das Aglucon Globularetin C_9H_6O soll beim Kochen mit Alkalien Zimtsäure liefern.

Rubiaceenglucoside. Cephalanthin $C_{22}H_{34}O_6$ neben Saponin nach MOHRBERG (15) in Cephalanthus occidentalis. Chinovin aus der Rinde der Ladenbergia- und Cinchona-Arten schon seit den älteren Zeiten bekannt: 1821 PELLETIER und CAVENTOU (16); ist auch im Rhizom der Potentilla

1) Hierzu S. JUTZKAJA, Arch. int. Pharm., *18*, 77 (1909). KOBERT, Apoth.-Ztg., *29*, 761 (1914). RAPP, Ebenda, p. 853. FOCKE, Ztsch. exp. Pathol., *18*, 382. — 2) A. HOLSTE, Arch. exp. Pathol., *68*, 323 (1912). STRAUB, Ebenda, *80*, 72; Biochem. Ztsch., *75*, 132 (1916). — 3) Vgl. L. LEWIN, Die Naturwissenschaften, *1*, 726 (1913). — 4) STRAUB, Biochem. Ztsch., *82*, 48 (1917); Arch. exp. Pathol., *80*, 52 (1916); Münch. med. Woch.sch., *64*, 513 (1917). E. MEYER, Arch. exp. Pathol., *81*, 261 (1917). BERRY, Pharm. Journ. (4), *41*, 783 (1915). — 5) H. BALJET, Schweiz. Apoth.-Ztg., *56*, 248 (1918); Pharm. Weekbl., *55*, 602 (1918). Vgl. auch MANNICH, Ber. pharm. Ges., *29*, 206 (1919). — 6) STRAUB, Arch. Pharm., *255*, 198 (1917); *256*, 196 (1918). — 7) J. BURMANN, Schweiz. Apoth.-Ztg., *36* (1914). — 8) LUDWIG, Arch. Pharm., *136*, 64; *142*, 199 (1868). — 9) M. MIRANDE, Compt. rend., *145*, 439 (1907). Das Aglucon Rhinanthocyan: NESTLER, Ber. bot. Ges., *38*, 117 (1920). — 10) T. L. PHIPSON, Chem. News, *58*, 90 (1888). C. HARTWICH, Arch. Pharm., *217*, 289 (1880). — 11) E. CLAASSEN, Ber. chem. Ges., *21*, Ref. p. 894 (1888). — 12) PECKOLT, Ztsch. österr. Apoth.Ver., *16*, 361 (1878). — 13) TH. PECKOLT, Ber. pharm. Ges., *22*, 24, 388 (1912). — 14) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Ann. Chim. et Phys. (5), *28*, 67 (1883); Ber. chem. Ges., *16*, 573 (1883). — 15) C. MOHRBERG, Chem. Zentr. (1892), II, 363. — 16) PELLETIER u. CAVENTOU, Journ. Pharm. (2), *7*, 112 (1821). WÖHLER u. SCHNEDERMANN, Journ. prakt. Chem., *28*, 327 (1843). G. SCHNEDERMANN, Lieb. Ann., *45*, 277 (1843). ROCHLEDER, Journ. prakt. Chem., *102*, 16. Später C. LIEBERMANN u. F. GIESEL, Ber. chem. Ges., *16*, 926 (1883); *17*, 868 (1884). A. C. OUDEMANS jun., Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *2*, 160 (1883).

erecta (Tormentilla) und in der Rutacee Esenbeckia febrifuga beobachtet. Es gibt zwei isomere Chinovine der Zusammensetzung $C_{30}H_{48}O_8$ oder $C_{38}H_{62}O_{11}$. Bei der Hydrolyse entsteht Chinovose, eine Methylpentose: FISCHER und LIEBERMANN (1), und Chinovasäure $C_{32}H_{48}O_6$. Letztere kommt neben dem Glucosid auch frei in den erwähnten Pflanzen vor. In der Rinde von Pinckneya pubens Mchx. fand NAUDIN (2) ein der Kaffeegerbsäure ähnliches krystallisierendes Glucosid. Als Danain $C_{14}H_{14}O_5$ beschrieben HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN (3) ein Glucosid aus der Wurzel von Danais fragrans Gärtn. Ipecacuanhin ist nach FINNEMORE und BRAITHWAITE (4) ein neues Glucosid der Ipecacuanhawurzel von Psychotria Ipecacuanha M. Arg., krystallisierend, gibt Eisenreaktion, spaltet Glucose ab; Ausbeute 0,4%. Die Rinde von Plectronia (Canthium) glabrifolia enthält nach PYMAN (5) 1,1% des krystallisierbaren Glucosides Calmatabin $C_{19}H_{28}O_{13}$, 2 aqu., F = 144°. Das Aglucon ist $C_{13}H_{18}O_8$, ½ aqu., Calmatabetin, enthält eine OCH_3-Gruppe, reduziert, ist alkalilöslich und gibt eine gelbe Eisenreaktion. Nach GRESHOFF sind glucosidführend Exostema longiflora R. und Sch., Stylocoryne, Coelospermum und Eriostoma-Arten. Das Caincin aus Chiococca wurde bei den Saponoiden erwähnt.

Caprifoliaceae. Aus den Beeren der Lonicera Xylosteum gab HÜBSCHMANN (6) das krystallisierende Xylostein an. In Lonicera Periclymenum ist nach DANJOU (7) ein amorphes hellgelbes Glucosid nachweisbar. Ferner konnten durch die Emulsinmethode BOURQUELOT und DANJOU (8) in Viburnum Lantana, Opulus und Tinus Glucosid nachweisen; der Stoff aus V. Tinus, vielleicht auch jener aus Lantana, spaltet Valeriansäure ab.

Cucurbitaceae. Das Colocynthin wurde schon durch VAUQUELIN, HERBERGER und WALZ (9) aus den Früchten von Citrullus Colocynthis Schrad. dargestellt, ist durch DYMOCK und WARDEN (10) auch von Früchten von Luffa-Arten angegeben, und findet sich wahrscheinlich nach NAYLOR und CHAPPEL (11) in den Früchten von Cucumis trigonus Roxb. Aber schon HENKE (12) hatte die Glucosidnatur der Substanz in Frage gestellt, und in neuerer Zeit haben POWER und MOORE (13) vergeblich nach Glucosiden in Coloquinthenfrüchten gesucht. SPEIDEL (14) hatte angenommen, daß es sich um ein ausgesprochenes Glucosid der Formel $C_{98}H_{140}O_{43}$ handelt, dessen Spaltungsprodukt das Colocynthein $C_{57}H_{80}O_{15}$ sein soll. BRAEMER (15) untersuchte mit Hilfe verschiedener Reduktionsproben und Farbenreaktionen die Lokalisation des Colocynthins und meinte, es komme in den nicht mehr funktionierenden Siebröhren vor. Die Lösung des Glucosides in Essigsäureanhydrid gibt mit Schwefelsäure Rotfärbung: VENTUROLI (16). Aus Cucumis trigonus gewannen NAYLOR und CHAPPEL (11) angeblich Colo-

1) E. FISCHER u. LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., *26*, 2415 (1893). — 2) E. H. NAUDIN, Amer. Pharm. Journ., *57*, 161 (1885). — 3) E. HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., *101*, 955 (1885). — 4) H. FINNEMORE u. D. BRAITHWAITE, Pharm. Journ. (4), *35*, 135 (1912). — 5) FR. L. PYMAN, Journ. Chem. Soc., *91*, 1228 (1907). — 6) HÜBSCHMANN (1845), zit. in HUSEMANN-HILGER, l. c., p. 1503. — 7) EM. DANJOU, Arch. Pharm., *245*, 200 (1907); Soc. Biol., *61*, 401 (1906). — 8) E. BOURQUELOT u. E. DANJOU, Soc. Biol., *60*, 81, 83 (1906). Aus der Wurzel von Succisa gewannen BOURQUELOT u. BRIDEL, Compt. rend., *170*, 486 (1920), das glucosidische Scabiosin. — 9) VAUQUELIN, Neu. Jahrb. Pharm., *10*, 22 (1818). WALZ, Ebenda, *9*, 16; *16*, 10. HERBERGER, Repert. Pharm., *35*, 368 (1830). — 10) DYMOCK u. WARDEN, Pharm. Journ. (1890), p. 997. — 11) W. A. H. NAYLOR u. E. J. CHAPPEL, Ebenda (4), *25*, 117 (1907). — 12) G. HENKE, Arch. Pharm., *21*, 200 (1883); Ber. chem. Ges., *16*, 1385 (1883). — 13) FR. B. POWER u. C. W. MOORE, Journ. Chem. Soc., *97*, 99 (1910). — 14) R. SPEIDEL, Bot. Zentr., *60*, 380 (1894). — 15) L. BRAEMER, Compt. rend., *117*, 753 (1893). — 16) GIU. VENTUROLI u. A. VEROI, Boll. Chim. Farm., *48*, 713 (1909).

cynthin krystallisiert, ebenso dessen Aglucon. Nach POWER und MOORE würden Coloquinthen einen neuen zweiwertigen Alkohol liefern, das Citrullol $C_{22}H_{36}O_2(OH)_2$, F = 285—290°. Sonst wurden aus dem Harz nur eine geringe Menge von α-Elaterin, Kohlenwasserstoffe, Phytosterin und Fette gewonnen. Bryonin, das Glucosid aus der Wurzel von Bryonia alba, gleichfalls von WALZ 1858 entdeckt, wurde in neuerer Zeit von MANKOWSKY, SILBER und MASSON (1) untersucht; die Formel soll $C_{62}H_{93}O_{31}$ sein. MANKOWSKY unterschied zwei Bryoniaglucoside, Bryonin und Bryonidin. Nach den letzten Arbeiten von POWER und MOORE (2) enthält die Wurzel der Bryonia dioica ein amorphes neutrales Glucosid $C_{20}H_{30}O_5$, F = 221°, und ein glucosidspaltendes Enzym; ferner das Bryonol $C_{22}H_{34}O_2(OH)_2$ homolog zu Ipuranol, Krystalle von F 211°. Auch die Natur des aus dem Fruchtsafte von Ecballium Elaterium durch BERG (3) gewonnenen Stoffes ist noch kontrovers. Das Spaltungsprodukt desselben, das Elaterin, war schon durch eine Reihe von früheren Untersuchungen bekannt gewesen (4). Nach POWER und MOORE (5) besteht kein Anzeichen dafür, daß Elaterin in Glucosidform vorliegt; diese Autoren fanden eine linksdrehende α-Modifikation und eine rechtsdrehende β-Modifikation des Elaterins. BERG (6) hat auch über ein Enzym berichtet, welches das Elateringlucosid katalysiert, die Elaterase, deren Spezifität allerdings noch zu beweisen ist. Die Formel für das Elaterin wurde von ZWENGER und von POLLAK (7) mit $C_{20}H_{28}O_5$, von BERG (8) mit $C_{28}H_{38}O_7$, von THOMS und MANN (9) mit $C_{22}H_{30}O_6$ angegeben. Elaterin krystallisiert, löst sich nicht in Wasser, gut in Alkohol; es gibt eine Rotfärbung mit Phenol und Schwefelsäure: LINDO (10). Alkoholische Schwefelsäure spaltet es in Essigsäure und Elateridin: HEMMELMAYR (11). Dieselbe Spaltung erfolgt zunächst durch Ätzalkalien, woran sich jedoch weiter die Bildung von Elaterinsäure, offenbar unter Lösung von Lactonbindungen, anschließt (12). Nach THOMS liegen zwei Lactonringe im Elaterin vor. Demselben Forscher lieferte die Zinkstaubdestillation von Elaterin α-Methylnaphthalin und die Oxydation Phthalsäure, so daß ein Naphthalinring als tatsächlich präformiert anzunehmen ist. Nach den Reaktionen von Elaterin enthält dasselbe auch eine Aldehydgruppe. MOORE (13) findet für α-Elaterin die BERGsche Formel $C_{28}H_{38}O_7$ bestätigt. Darin kommen 2 OH-Gruppen vor, die Gruppe $COO \cdot CH_3$ und $CO \cdot O$, ferner eine Doppelbindung. Mit Zinkstaub entsteht Dimethylnaphthalin, mit Chromsäureoxydation das Diketon $C_{24}H_{30}O_5$: Elateron. Mikrochemische Beobachtungen über Elaterin vgl. bei GUTTENBERG (14). Prophetin, das Glucosid von Cucumis prophetarum L. von WALZ (15) angegeben,

1) A. MANKOWSKY, Dissert. Dorpat (1889). A. SILBER, Dissert. Erlangen 1894. MASSON, Chem. Zentr. (1893), I, 845. D. JENSEN, Sitz.ber. Naturf. Ges. Rostock, *6*, III (1914). — 2) FR. B. POWER u. CH. W. MOORE, Journ. Chem. Soc., *99*, 937 (1911). — 3) A. BERG, Bull. Soc. Chim. (3), *17*, 85 (1896); (4), *7*, 385 (1910). — 4) MORRIES, Repert. Pharm., *39*, 134. PARIS, Schweigg. Journ., *32*, 339 (1821). HENNEL, Berzelius Jahresber., *12*, 270 (1833). ZWENGER, Lieb. Ann., *43*, 359 (1842). — 5) FR. B. POWER u. MOORE, Journ. Chem. Soc., *95*, 1985; Pharm. Journ., *83*, 501 (1909). — 6) A. BERG, Compt. rend., *154*, 370 (1912); Soc. Biol., *71*, 74 (1911); *72*, 46 u. 107 (1912). — 7) J. POLLAK, Ber. chem. Ges., *39*, 3380 (1906). — 8) A. BERG, Compt. rend., *143*, 1161 (1906); *148*, 566 (1909); Bull. Soc. Chim. (3), *35*, 435 (1906). — 9) H. THOMS, Verhandl. Naturf. Ges. (1906), II, *1*, 193. — 10) D. LINDO, Ztsch. analyt. Chem. (1878), p. 500. — 11) FR. v. HEMMELMAYR, Ber. chem. Ges., *39*, 3652 (1906); Monatsh. Chem., *27*, 1167 (1906). — 12) A. BERG, Compt. rend., *148*, 1679 (1909); Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., *63*, 338 (1909). HEMMELMAYR, l. c. — 13) CH. W. MOORE, Journ. Chem. Soc., *97*, 1797 (1910). — 14) GUTTENBERG, Ber. bot. Ges., *33*, 20 u. 34 (1915). — 15) WALZ, Neues Jahrb. Pharm., *2*, 21 u. 178.

ist nicht wieder untersucht worden. Auch die Wurzel von Megarrhiza californica Torr. enthält ein Glucosid: TRIMBLE und SAYRE (1).

Goodeniaceae: Scaevola Koenigii enthält nach HARTMANN (2) zwei Glucoside. Compositae: Absinthiin, der glucosidische Bitterstoff von Artemisia Absinthium, nach BOURCET (3) krystallisiert zu erhalten, von der Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_4$. Sein Aglucon $C_{21}H_{26}O_6$ liefert bei der Einwirkung von Alkalien Phloroglucin. Der Bitterstoff von Ambrosia artemisiifolia gleicht nach NELSON (4) dem Wermutbitterstoff nach Eigenschaften und Reaktionen. Ferner wird ein glucosidischer Stoff aus Pyrethrum cinerariifolium angegeben: DAL SIE (5). Persicin ist ein aus Pyrethrum roseum und carneum: persisches Insektenpulver, dargestelltes Glucosid: TEXTOR, ROTHER (6). Parthenium hysterophorus enthält nach VIN ARNY (7) ein Glucosid. Vernonin, nach HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN (8) ein Glucosid aus der Wurzel von Veronia nigritiana Ol. u. Hiern. von der Zusammensetzung $C_{10}H_{24}O_7$. Xanthostrumarin aus den Samen von Xanthium strumarium soll nach ZANDER (9) ein dem Datiscin ähnliches Glucosid sein. Eupatorin, Glucosid aus Eupatorium perfoliatum: LATIN, SHAMEL (10); bezüglich des aus Eupatorium purpureum durch TRIMBLE (11) dargestellten krystallinischen Euparin $C_{12}H_{11}O_3$ ist die Glucosidnatur fraglich. Der Süßstoff aus Eupatorium Rebaudianum Bert. ist nach RASENACK (12) ein Glucosid, dessen Aglucon eine Säure der Formel $C_{30}H_{40}O_5$ darstellt. Nach DIETERICH (13) sind zwei Süßstoffe anzunehmen, Eupatorin, und Rebaudin, von denen das letztere noch reichlicher im Stengel als in den Blättern vorkommt, aber vielleicht nur K und Na-Verbindungen des Eupatorins betrifft. Cichoriumglucosid durch NIETZKI (14) aus den Blüten von Cichorium Intybus angegeben: $C_{32}H_{34}O_{10}$, krystallinisch. Das Aglucon $C_{20}H_{14}O_9$ soll auch in den Blüten von Centaurea Cyanus vorkommen. Kraut und Wurzel von Cichorium enthalten kein Glucosid. Über den Bitterstoff der Cichorienwurzel sind die Angaben von MAYER (15) einzusehen. Aus der Wurzel von Atractylis gummifera gab LEFRANC (16) eine glucosidische Atractylsäure an; nach ANGELICO (17) handelt es sich um das saure Kalisalz einer Verbindung $C_{60}H_{52}O_{20} \cdot S_4O_{12}$, welche bei der Spaltung Valeriansäure, Schwefelsäure und Zucker abgibt. Helenium autumnale enthält nach REEB (18) in allen Teilen die glucosidische Enulasäure. Dicoma anomala aus Südafrika enthält nach TUTIN und NAUNTON (19) ein Glucosid $C_{39}H_{58}O_{17}$, Krystalle von F 243°, spaltbar in d-Glucose und ein harzartiges Produkt. Eurybin aus Eurybia moschata: MERCK (20).

1) H. TRIMBLE, Amer. Journ. Pharm., *60*, 79. SAYRE, Ebenda (1895), p. 465, HUSEMANN-HILGER, l. c., p. 1353. — 2) J. H. HARTMANN, Just (1895), II, 371. — 3) P. BOURCET, Bull. Soc. Chim. (3), *19*, 537 (1898). O. SENGER, Arch. Pharm., *230*, 94 (1891). — 4) NELSON u. CRAWFORD, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 2536 (1914). — 5) G. DAL SIE, Bull. Soc. Chim (2), *31*, 542 (1879); Just (1880), I, 404. — 6) TEXTOR, Amer. Journ. Pharm., *53*, 491 (1881). — 7) VIN ARNY, Ebenda (1890), p. 121. — 8) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., *106*, 1446 (1888). 9) A. ZANDER, Ber. chem. Ges., *14*, 2587 (1881). — 10) G. LATIN, Pharm. Journ. Tr. (3), *11*, 192; Just (1880), I, 398. C. H. SHAMEL, Amer. Chem. Journ., *14*, 224; Chem. Zentr. (1892), II, 50. — 11) H. TRIMBLE, Amer. Journ. Pharm., *62*, 71 (1890). CH. MANGER, Ebenda (1894). — 12) P. RASENACK, Arbeit. Kais. Ges.amt, *28*, 420 (1908). — 13) K. DIETERICH, Pharm. Zentr.Halle, *50*, 435 (1909). Erste Beobachtungen: BERTONI, Just (1902), II, 5. — 14) R. NIETZKI, Arch. Pharm., *208*, 327 (1876). — 15) A. MAYER, Journ. f. Landwirtsch. (1883), p. 253. — 16) LEFRANC, Compt, rend., *76*, 438. — 17) F. ANGELICO, Gazz. chim. ital., *36*, II, 636 (1906); *37*, I, 446 (1907); *40*, I, 403 (1910). WUNSCHENDORFF, Journ. Pharm. et Chim. (7), *20*, 318, (1919). — 18) E. REEB, Journ. Pharm. Elsaß-Lothr. (1910), H. 6—7. — 19) F. TUTIN u. J. S. NAUNTON, Pharm. Journ. (4), *36*, 694 (1913). — 20) MERCK, Bericht 1893.

Aus verschiedenen Achillea-Arten wurde angegeben das Achillein (1). Ein Glucosid aus den Blättern von Helianthus annuus, welches allerdings N-haltig sein soll, scheint nach ZANOTTI (2) dem Achillein nahe zu stehen.

§ 3.

Andere wenig bekannte Stoffwechselprodukte.

Auch diese Verbindungen seien noch kurz in botanisch-systematischer Folge namhaft gemacht.

Moose und Farne. Leptotrichumsäure, eine von AMANN (3) angegebene krystallisierende Säure aus Leptotrichum glaucescens, löslich in Äther und Chloroform. 13% Ausbeute aus den Blättern. Ceropten nannte BLASDALE (4) die auf der Unterseite der Blätter von Gymnogramme triangularis und anderer Farne von Drüsenhaaren produzierte gelbe Substanz $C_{18}H_{18}O_4$ von saurem Charakter. In Gymnogramme chrysophylla Kaulf. und sulfurea Desv. fand ZOPF (5) eine rote krystallisierende Substanz Gymnogrammen $C_{18}H_{18}O_5$, F = 159°, bei Gymn. calomelanos Kaulf. das Calomelanen $C_{20}H_{32}O_6$, F = 141°, von kampherartigem Geruche; daneben Wachs von F = 63—64°.

Farnsäuren. Stoffe, welche von den Drüsen im Inneren der Rhizome verschiedener Farne produziert werden. Durch LUCK (6) wurde zuerst die Filixsäure oder Filicin rein dargestellt aus Polystichum Filix mas; dieselbe Substanz findet sich in Aspidium (Nephrodium) marginale und rigidum. KENNEDY, BOWMAN (7). Filixsäure, $C_{35}H_{38}O_{12}$, wurde chemisch von GRABOWSKY, DACCOMO, SCHIFF (8) untersucht, doch hat sich besonders BOEHM (9) um die Aufklärung der Filixstoffe große Verdienste erworben. BOEHM fand im Wurmfarnextrakt außer Filicin folgende Stoffe:

Aspidin $C_{23}H_{32}O_7$ mit einer Methoxylgruppe, F = 124,5°,
Albaspidin $C_{25}H_{32}O_8$, kein Methoxyl,
Flavaspidinsäure $C_{24}H_{28}O_8$, gelbgefärbt, F = 157—159°,
Aspidinol $C_{12}H_{16}O_4$, ein Methoxyl, schwarzgrüne Eisenreaktion, F = 143°,
Phloraspin $C_{23}H_{28}O_8$, gelbe Krystalle von F = 211°; nicht immer in den Extrakten vorhanden.

HAUSMANN (10) stellte fest, daß das Vorkommen von Aspidin im käuflichen Extrakt auf Beimengung von Nephrodium spinulosum zu beziehen ist. Filicin findet sich auch in Athyrium Filix femina. Flavaspidinsäure scheint in allen drei Farnen vorzukommen. Beim Erhitzen mit Natronlauge und Zinkstaub gibt Filicin Phenol, Phloroglucin und die auch aus Aspidin und Flavaspidinsäure darzustellende Filicinsäure $C_8H_{20}O_3$, ferner Filicinsäurebutanon $C_{12}H_{16}O_4$, welches in Filicinsäure und n-Buttersäure

---

1) B. ZANON, Lieb. Ann., *58*, 21 (1846). v. PLANTA, Ebenda, *155*, 145 (1870). — 2) A. ZANOTTI, Boll. Chim. Farm., *53*, 4 u. 229 (1914). — 3) J. AMANN, Chem. Zentr. (1889), II, 416. — 4) W. C. BLASDALE, Journ. Amer. Chem. Soc., *25*, 1141 (1903); Chem. Zentr. (1904), I, 39. — 5) W. ZOPF, Ber. bot. Ges. (1906), p. 264. — 6) E. LUCK, Lieb. Ann., *54*, 119. — 7) PATTERSON, Just (1876), II, 762. KENNEDY, Ebenda (1880), I, 388. BOWMAN, Amer. Journ. Pharm., *53*, 389 (1881). — 8) GRABOWSKY, Lieb. Ann., *143*, 279. DACCOMO, Ber. chem. Ges., *21*, 2962 (1888); Chem. Zentr. (1894), II, 279, 319 (1897), I, 39. H. SCHIFF, Lieb. Ann., *253*, 336 (1889). — 9) R. BOEHM, Arch. exp. Pathol., *38*, 35 (1896); Lieb. Ann., *302*, 171 (1898); *307*, 249 (1899); *318*, 230 (1901); Ebenda, 253; *329*, 269 (1904); Ebenda, p. 310, 321, 338. — 10) A. HAUSMANN, Arch. Pharm., *237*, 544 (1899).

gespalten werden kann. Filicinsäure hat folgende Konstitution, wobei die Stellung von 3 und 6 auch vertauscht sein kann:

```
        C · (CH3)2
OC               C · OH
HC               CH
        C · OH
```

Aspidinol gibt bei der Reduktion Methylphloroglucin-Monomethylester und n-Buttersäure. Es hat folgende Konstitution:

```
               C · CH3
OH · C                  C · OCH3
C3H7 · OC · C           CH
               C · OH
```

Flavaspidinsäure ist nach Boehm

```
                C · CH3                        C · CO · C3H7
        OC       CH2      C · OH       OH · C                 C · OH
C3H7 · OC · C             C ——— CH2 ——— C                     C · CH3
                CO                             C · OH
```

Da sich Albaspidin durch Einwirkung von Formaldehyd auf Filicinsäurebutanon darstellen läßt, also ein Methylen-Bis-Filicinsäurebutanon ist, so entspricht es der folgenden Formel (wobei aber die Stellung der CO und C . OH-Gruppen nicht sicher ist):

```
               C · (CH3)2                     C · (CH3)2
       OH · C              C · OH       OH · C              C · OH
C3H7 · OC · C              C ——— CH2 ——— C                  C · CO · C3H7
                CO                              CO
```

Die Filixsäure endlich gibt, mit Alkohol gekocht, Albaspidin und muß den Komplex von Phloroglucinbutanon enthalten. Ihre Konstitution ist wahrscheinlich:

```
             H3C · C · CH3                    CO
       HO · C              C · OH        —C                C · CO · C3H7
                                               H2C
C3H7 · OC · C              C — CH      OH · C              CO
                CO             C              C
                                              |
              HO · C           C · OH         |
       C3H7 · OC · C           C ———————— CH2
                      C · OH
```

Als Ausbeute an Filixsäure ergab sich je nach der Jahreszeit zwischen 3,5 und 9% (1).

1) Perrin, Ann. Chim. analyt. appl., 23, 55 (1918); hier auch Näheres über Bestimmungsmethodik. Synthetische Versuche: Karrer, Helv. Chim. Act., 2, 466 (1919).

Als Filmaron hat später KRAFT (1) eine amorphe Substanz aus Filixrhizom isoliert, welche er für die Ursache der anthelminthischen Wirkung hält. Filmaron, $C_{47}H_{54}H_{16}$ enthält 4 Phloroglucinbutanongruppen in diphenylmethanartiger Bindung:

```
                    CO                              CO
C3H7·CO·C      C —— CH2 —— C        C·CO·C3H7
(OH)·C         C(OH)   (OH)·C   CH2  CO
                C(CH3)2                         C
                C·CO·C3H7                       C >CH2
(OH)·C         C·(CH3O)  (OH)·C      C·OH
     HC        C —— CH2 —— C         C·CO·C3H7
                C(OH)                           C(OH)
```

Aus Polystichum spinulosum gewann POULSSON (2) die in gelben Nadeln krystallisierende Polystichumsäure oder Polystichin, nach HAUSMANN jedoch mit Aspidin identisch; sodann Polystichalbin $C_{22}H_{26}O_9$, Polystichinin $C_{18}H_{22}O_8$, Polystichocitrin $C_{15}H_{22}O_9$ und Polystichoflavin $C_{24}H_{30}O_{11}$.

Die Konstitution von Aspidin oder Polystichin ist nach BOEHM

```
                C·(CH3)2                        C·CO·C2H7
        OC             C·OH       HO·O             C·OH
C2H7·CO·C              C —— CH2 —— C               C·CH3
                C·OH                            C·OCH3
```

Aspidin und Filmaron spalten Phloroglucin und Buttersäure im Organismus ab. Nach GONNERMANN (3) dürfte dabei die alkalische Reaktion des Darmsaftes in Betracht kommen, denn Eiweißenzyme sind auf die Farnsäuren ohne Wirkung.

Das Rhizom von Aspidium athamanticum enthält die der Filixsäure nahestehende, doch differente Pannasäure nach KÜRSTEN (4) oder Pannol nach HEFFTER (5). Der von KAMP (6) angegebene Bitterstoff aus Lycopodium Chamaecyparissus ist seither nicht untersucht.

Coniferen: Podocarpinsäure, aus dem Holze von Podocarpus cupressina, soll nach OUDEMANS (7) die Konstitution $C_6H_2(OH)(COOH)(CH_3)C_9H_{15}$ haben. Das von BRAND (8) in den Kondensaten beim Röstprozesse des Malzes entdeckte Maltol $C_6H_6O_3$, dessen chemische Eigenschaften durch KILIANI und BAZLEN (9) näher untersucht wurden, ent-

1) F. KRAFT, Chem. Zentr. (1896), II, 400; (1902), II, 533; (1903), I, 1090; Arch. Pharm., *242*, 489 (1904). — 2) C. POULSSON, Arch. exp. Pathol., *35*, 97 (1894); *41*, 246 (1898). — 3) M. GONNERMANN, Apoth.-Ztg., *22*, 669 (1907). — 4) R. KÜRSTEN, Arch. Pharm., *229*, 258 (1891). — 5) A. HEFFTER, Arch. exp. Pathol., *38*, 458 (1896). R. BOEHM u. A. DOELKEN, Ebenda, *35*, 1 (1895). — 6) M. KAMP, Lieb. Ann., *100*, 298 (1856). — 7) A. C. OUDEMANS jun., Ber. chem. Ges., *6*, 1122 (1873). — 8) J. BRAND, Ebenda, *27*, 806 (1894). — 9) H. KILIANI u. M. BAZLEN, Ebenda, *27*, 3115 (1894).

deckte FEUERSTEIN (1) nativ vorkommend in den Nadeln von Abies pectinata; nach PERATONER und TAMBURELLO (2) ist die von STENHOUSE aus Larixrinde beschriebene Larixinsäure ebenfalls nichts anderes als Maltol. PERATONER und TAMBURELLO (3) haben die Konstitution dieser Substanz aufgeklärt. Es handelt sich um 2-Methyl-3-Oxypyron

```
HC — O — C·CH3
‖         ‖
HC — CO — C·OH
```

Beim Rösten von Zwiebackpulver entsteht nach BACKE (4) mit Maltol gleichzeitig das Isomaltol, wahrscheinlich

```
      HC — O — CH
      ‖         ‖
CH3·C — CO — C·OH
```

. Dieses läßt sich vom Maltol leicht durch die Fällung mit Sublimat trennen; nativ kennt man Isomaltol nicht.

Monocotyledonen. Turmerol ist nach JACKSON (5) ein Alkohol $C_{19}H_{28}O$ oder $C_{13}H_{18}O$ aus dem Rhizom von Curcuma longa, der bei Oxydation mit Permanganat Terephthalsäure gibt. Davon ist nach RUPE (6) eine Substanz des Curcumarhizoms verschieden, welche beim Behandeln mit starker Lauge ein Keton $C_{13}H_{18}O$ gibt. Dieses, das Curcumon, ist ein farbloses Öl, das bei der Oxydation p-Tolylmethylketon liefert. Ist keine hydrocyclische Verbindung, sondern ein Benzolderivat mit 2 para-ständigen Seitenketten. Orchidaceae: Die von den Drüsenhaaren verschiedener Arten von Cypripedium erzeugten hautreizenden Stoffe, welche NESTLER (7) in ihrer Wirkung untersuchte, sind chemisch nicht näher erforscht. Genannt werden unter den betreffenden Arten Cypripedium spectabile und venustum. Es soll sich um einen von Primulagift verschiedenen Stoff handeln.

Piperaceae: In der Kawawurzel von Piper methysticum fand WINZHEIMER (8) außer dem schon erwähnten Methysticin und Pseudomethysticin noch ein Lacton Yangonin $C_{15}H_{14}O_4$ mit 2 Methoxylgruppen. Yangonin gibt nach BORSCHE und GERHARDT (9) mit Alkali eine Säure $C_{10}H_{10}O_3$ und Anisaldehyd. Als Konstitutionsformel wurde aufgestellt

```
                         CO
H3CO·/
     |      ·CH:CH·      |·OCH3
                         O
```

. Moraceae: Streblid, ein N-freier nichtglucosidischer Bitterstoff aus Streblus asper: VISSER (10). Olacaceae: Im Samenkern von Ximenia americana L. fand F. SCHRÖDER (11) eine kautschukartige, jedoch sauerstoffhaltige Substanz, deren Natur nicht weiter aufgeklärt wurde. In der vielleicht von Liriosma ovata Miers stammenden „Muirapuama" Wurzel fand G. WEIGEL (12) einen krystal-

1) W. FEUERSTEIN, Ber. chem. Ges., *34*, 1804 (1901). — 2) A. PERATONER u. a. TAMBURELLO, Ebenda, *36*, 3407 (1903). Eine maltolartige Substanz aus Sojabohnen: H. C. BRILL, The Philippine Journ. of Sci., *11* A, 81 (1916). — 3) PERATONER u. TAMBURELLO, Giorn. Sci. Nat., *25*, 272 u. 290 (1905). — 4) A. BACKE, Compt. rend., *151*, 78 (1910). — 5) JACKSON u. MENKE, Amer. Chem. Journ., *4*, 368 (1882); *6*, 81 (1884). — 6) H. RUPE, Ber. chem. Ges., *40*, 4909 (1907); *42*, 2515 (1909); *43*, 3465 (1910); *44*, 584 (1911). — 7) A. NESTLER, Ber. bot. Ges., *25*, 554 (1907); Wiesner-Festschrift, Wien 1908. — 8) E. WINZHEIMER, Arch. Pharm., *246*, 338 (1908). — 9) BORSCHE u. GERHARDT, Ber. chem. Ges., *47*, 2902 (1914). — 10) H. C. VISSER, Chem. Zentr. (1896), II, 437. — 11) F. SCHRÖDER, Arbeit. Kaiserl. Ges.amt, *43*, 454 (1911). — 12) G. WEIGEL, Pharm. Zentr. Halle, *49*, 139 (1908).

linischen Stoff von bitterem Geschmack. Phytolaccaceae: Phytolaccin aus dem Samen von Phytolacca decandra, krystallinisch: CLAASSEN (1). Phytolaccasäure von TERREIL (2), aus Phyt. Kaempferi und decandra gewonnen, vielleicht identisch mit der von BALLAND (3) angegebenen Substanz. In der Wurzel von Phyt. acinosa fand NAGAI (4) eine toxische Substanz, das Phytolaccatoxin, nach KASHIMURA (5) $C_{24}H_{38}O_8$, dem Pikrotoxin und Cicutoxin nahestehend.

Magnoliaceae: In der Rinde von Drimys granatensis Drimyn $C_{13}H_{14}O_4$ und Drimyssäure: O. HESSE (6). Trochodendraceae: Trochodendron aralioides liefert, wie Ilex integra, crenata und latifolia den japanischen Vogelleim. Chemische Untersuchungen fehlen. Bei Ilex crenata liegt ein fettlöslicher Körper vor (Sudanfärbung) (7). Die Substanz findet sich besonders im Siebteil, wie im Holz oder Mark und nie dort, wo Stärke den Hauptsitz hat. Menispermaceae: In der Wurzel von Jatrorrhiza palmata Miers findet sich als Salz des Berberins [BOEDEKER, HILGER (8)] die aromatische Columbosäure $C_{27}H_{31}O_8 \cdot COOH$ und, noch reichlicher als diese, deren Lacton das Columbin $C_{28}H_{30}O_9$. Es wurde in neuerer Zeit das native Vorkommen der Columbosäure, die leicht durch Alkalien aus dem Columbin entsteht, in Abrede gestellt. Das Columbin, das schon WITTSTOCK (9) entdeckte, ist diffus im Parenchym verteilt (10). Nach den Feststellungen von ULRICH und von FREY (11) sind zwei OH-Gruppen im Columbin anzunehmen. BOEDEKER wollte die Formeln des Columbins und der Columbosäure mit der Berberinformel in Beziehung bringen. Mit dem sehr giftigen Bestandteil der Früchte von Anamirta paniculata Col., dem später sogenannten Pikrotoxin, befaßten sich schon BOULLAY und andere ältere Chemiker (12), später PATERNÒ und OGLIALORO, BARTH und KRETSCHY, E. SCHMIDT u. a. (13). Pikrotoxin $C_{30}H_{34}O_{13}$ zerfällt schon bei längerem Kochen mit Chloroform oder Benzol in zwei einander verwandte Stoffe: Pikrotoxinin $C_{15}H_{16}O_6$ und Pikrotin $C_{15}H_{18}O_7$, von denen je 1 Äquiv. entsteht (14). Pikrotoxin wird für eine leicht spaltbare Verbindung dieser Körper gehalten (15). Die Trennung beider Spaltprodukte geschieht nach ANGELICO (16) durch Bromierung. Am Pikrotoxinin, welches HORRMANN (17) weiter untersuchte, hängt die toxische Wirkung des Pikrotoxins. Pikrotin und Pikro-

---

1) E. CLAASSEN, Just (1879), I, 365. — 2) A. TERREIL, Compt. rend., *91*, 856 (1880). — 3) BALLAND, Journ. Pharm. et Chim. (5), *4*, 232 (1881). — 4) N. NAGAI, Ber. chem. Ges., *24*, Ref. p. 698 (1891). — 5) KASHIMURA, Pharm. Journ. (1891), p. 1096, 1170. — 6) O. HESSE, Lieb. Ann., *286*, 369 (1895). — 7) KOKETSU, Bot. Mag. Tokyo, *28*, 161 (1914). — 8) BÖDECKER, Lieb. Ann., *69*, 47. A. HILGER, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., *50*, Nr. 1 (1896). C. DUQUESNEL, Repert. Pharm. (1886), p. 113. — 9) WITTSTOCK, Pogg. Ann., *19*, 298 (1830). — 10) Mikrochemie: TUNMANN, Pharm. Zentr.Halle, *55*, 775 (1914), guter Nachweis des Columbins mit Essigäther. — 11) TH. ULRICH, Lieb. Ann., *351*, 363 (1907); Ztsch. allg. österr. Apoth.-Ver., *45*, 103 (1907). O. FREY, Lieb. Ann., *351*, 372 (1907). — 12) BOULLAY, Ann. de Chim., *80*, 209 (1813); Gilb. Ann., *63*, 315 (1819). CASASECA, Ann. Chim. et Phys. (2), *30*, 307 (1825). PELLETIER u. COUERBE, Ebenda, *54*, 178 (1833). — 13) PATERNÒ u. OGLIALORO, Ber. chem. Ges., *10*, 83 (1877); Gazz. chim. ital., *9*, 57 (1879); Ebenda, p. 113; Chem. News, *39*, 264 (1879); Ber. chem. Ges., *14*, 539 (1881). L. BARTH u. KRETSCHY, Sitz.ber. Wien. Ak., *81*, II, 7 (1880); *89*, II, 339 (1884). CHLOPINSKY, Dissert. Dorpat 1883. R. PALM, Ztsch. analyt. Chem., *26*, 556 (1885). E. SCHMIDT, Lieb. Ann., *222*, 313 (1883); Ebenda, p. 353; Ann. Pharm., *22*, 169 (1884); Ber. chem. Ges., *14*, 817 (1881). — 14) In Abänderung der von R. J. MEYER, Ber. pharm. Ges., *7*, 16 (1897); Ber. chem. Ges., *31*, 2958 (1898), angenommenen Pikrotoxinformel. — 15) J. SIELISCH, Lieb. Ann., *391*, 1 (1912). — 16) F. ANGELICO, Gazz. chim. ital., *36*, II, 645 (1907); *39*, I, 296 (1909). — 17) P. HORRMANN, Ber. chem. Ges., *45*, 2090 (1912); *46*, 2793 (1913); *49*, 1554 (1916); Lieb. Ann., *411*, 273 (1916).

toxinin gehen durch längeres Kochen mit verdünnter Mineralsäure über in einbasische Säuren: α-Pikrotoxinsäure $C_{15}H_{18}O_7$ und α-Pikrotinsäure $C_{15}H_{20}O_8$ (**1**). Letztere läßt sich durch Wasserentziehung in Pikrotoxinsäure überführen, doch entsteht daneben das isomere Pikrotinlacton, ein γ-Lacton. α-Pikrotinsäure ist ungesättigt, und nach HORRMANN als β-Oxysäure aufzufassen. Mit überschüssigem wässerigem Alkali geben Pikrotoxinin und Pikrotin Dicarbonsäuren: $C_{15}H_{20}O_8$ und $C_{15}H_{22}O_9$; beide Körper sind daher Dilactone. ANGELICO (**2**) versuchte auf Grund der Untersuchung eines Ketons $C_{14}H_{16}O_3$, das mit HJ und rotem P sowohl aus Pikrotoxinin als aus Pikrotin entsteht, die Konstitution des Pikrotoxins aufzuklären. Das Keton gibt mit konzentrierter alkoholischer Lauge einen Körper $C_{12}H_{14}O_2$, welcher für ein Phthalid erklärt wurde, woraus eine Ableitung des Pikrotoxins vom Naphthalin zu folgern wäre. Auch SIERISCH (**3**) erhielt aus Pikrotoxin durch aufeinanderfolgende Behandlung mit konzentrierter Salzsäure und Kalilauge neben Aceton den Körper $C_{12}H_{14}O_2$, dessen Natur er nicht weiter aufklären konnte. Die Konstitutionsformeln, welche ANGELICO (**4**) für Pikrotoxinin und Pikrotin gab, stehen mit den experimentellen Tatsachen nicht genügend im Einklange. Die Reaktionen des Pikrotoxins finden sich bei REICHARD (**5**) zusammengestellt. Nach LANGLEY (**6**) entsteht bei Behandlung von Pikrotoxin mit HNO_3 und H_2SO_4, und darauffolgendem Zusatz von starker NaOH eine Rotfärbung. Nach Abdampfen mit HNO_3 hinterläßt Pikrotoxin in einen rotgelben Rückstand, der bei KOH-Zusatz und Erwärmen blutrot, mit Chromsäuregemisch violett und grün gefärbt wird (OGLIALORO). Mit Benzaldehyd und konzentrierter H_2SO_4 gibt Pikrotoxin eine rote Färbung: MELZER (**7**).

Pikrotoxin ist ein in Wasser löslicher, gut krystallisierender Stoff, dessen Lösungen stark bitteren Geschmack haben und schwach saures Verhalten zeigen. Die Alkohollösung dreht links. Pikrotoxin wird von RENNIE und TURNER (**8**) auch für die Wurzel der Stephania hernandiifolia Walp. angegeben. GRESHOFF (**9**) führt als Bitterstoffe von Menispermaceen noch solche von Pericampylus incanus Miers und Tinospora cordifolia Miers an.

Monimiaceae: Citriosmin, nach PECKOLT (**10**) der Bitterstoff der Blätter von Citriosma cujabana Mart. und apiosyce Mart (beide der Gattung Siparuna zuzurechnen). Ranunculaceae: Anemonin (Anemonen-Kampher), ein toxischer krystallinischer nichtglucosidischer Stoff, nachgewiesen im Kraut verschiedener Anemone-Arten: Pulsatilla nach HANRIOT (**11**), ferner nach BECKURTS (**12**) das toxische Prinzip einiger Ranunculus-Arten, von ASAHINA (**13**) nachgewiesen in Ranunc. japonicus, nach POULSSON (**14**) in Caltha palustris in geringer Menge; vermutlich auch in Clematis-Arten zugegen. Anemonin, $C_{10}H_8O_4$ [die von SCHOOR (**15**) gegebene Formel $C_{15}H_{12}O_6$

1) F. ANGELICO, Gazz. chim. ital., *40*, I, 391 (1910). P. HORRMANN u. K. SEYDEL, Ber. chem. Ges., *45*, 3080 u. 3434 (1912). G. BARGER u. CLARKE, Ebenda, p. 3166 (1912). — **2**) F. ANGELICO, Rend. Acc. Linc. (5), *19*, I, 473 (1910). — **3**) J. SIELISCH, Ber. chem. Ges., *45*, 2555 (1912). — **4**) ANGELICO, Gazz. chim. ital., *41*, II, 337 (1912); *42*, II, 540 (1912). — **5**) C. REICHARD, Chem.-Ztg., *30*, 109 (1906). — **6**) LANGLEY, Ztsch. analyt. Chem., *2*, 404 (1863). — **7**) MELZER, Ebenda, *37*, 351. — H. KREIS, Chem.-Ztg., *23*, 21 (1899), macht auf das ähnliche Verhalten von Phytosterinen aufmerksam. — **8**) Nach OESTERLE in Abderhaldens biochem. Handlex., *7*, 254 (1912). — **9**) GRESHOFF, Ber. pharm. Ges., *9*, 214 (1899). — **10**) TH. PECKOLT, Ebenda, *6*, 93 (1896). — **11**) HANRIOT, Compt. rend., *104*, 1284 (1887). — **12**) H. BECKURTS, Arch. Pharm., *230*, 182 (1892); Chem. Zentr. (1885), p. 776. — **13**) Y. ASAHINA, Ber. chem. Ges., *47*, 914 (1914); Arch. Pharm., *253*, 590 (1916). — **14**) E. POULSSON, Arch. Pharm. u. exp. Pathol., *80*, 173 (1916). KOBERT, Chem.-Ztg., *41*, 61 (1917). — **15**) W. K. SCHOOR, Chem. Zentr. (1893), 60.

ist nicht angenommen], ist anzusehen als Aldehyd oder Keton und hat die Eigenschaften eines Säureanhydrides. Mit PbO gekocht, ergibt es die nativ in Anemone- und Ranunculus-Arten gefundene Anemonsäure, eine zweibasische Aldehydsäure $C_{10}H_{10}O_5$. Mit Säuren erwärmt liefert Anemonin die gleichfalls nativ vorgefundene Anemoninsäure $C_{10}H_{12}O_6$ oder $C_7H_8 \cdot C(OH)_2 \cdot (COOH)_2$: BECKURTS, H. MEYER (1). Durch Reduktion entsteht aus Anemonin die der Cantharidinsäure ähnliche Anemonolsäure. Auf Grund seiner Versuche stellte H. MEYER folgende Formeln auf:

```
   Anemonin              Anemoninsäure                   Anemonolsäure
      CH                      CH                              CH
H2C /|\ C:CH·CO       H2C /|\ C(OH)·CH2·COOH        H2C /  \ C(OH)·CH2·COOH
   | CO |    |           | CO |                        | CHOH|
H2C \  > C·CO·O       H2C \  > C·COOH               H2C \   > C·COOH
      CH2                     CH2                             CH2
```

ASAHINA schrieb die Formeln folgendermaßen:

```
  Anemonin              Anemoninsäure                 Anemonolsäure
CH2·CH2·C             CH2·CH2·C·COOH              CH2·CH2·CH·COOH
|       /||           |       ||                  |         \
|    CO   ||          CO      COH                 CO          >COOH
|   /     ||          |       |                   |         /
C<O       C           CH2·CH2·CH·COOH             CH2·CH2·C·COOH
|  O      ||
|   \     ||
|    CO   ||
|      \  ||
CH2·CH2·C
```

Bezüglich des mit Anemonin vielleicht in Beziehung stehenden Cantharidins sei auf die Arbeiten von GADAMER (2) verwiesen. Es kann gegenwärtig als gut gestützte Konstitutionsformel für Cantharidin angenommen werden:

```
         CH
H2C  /|\    C<CH3
    | O  |    CO
    |    |       >O
H2C  \|/    C<CO
         CH   CH3
```

Cruciferae: Aus der Wurzel von Rhaphanus sativus var. niger gewann MOREIGNE (3) einen krystallisierbaren lactonartigen Stoff, Rhaphanol oder Rhaphanolid $C_{29}H_{58}O_4$, welchen er für nativ vorgebildet hält und auch in Brassica, Cheiranthus, Nasturtium und Cochlearia officinalis nachwies.

Hamamelidaceae: Das Holz von Liquidambar styraciflua L. besitzt nach NESTLER (4) eine hautreizende Wirkung, deren chemischer Träger aber noch unbekannt ist. Derselbe Autor (5) berichtet über ein hautreizendes Prinzip aus dem „Coccobolo"-Holz unbekannter Herleitung (von Coccoloba??), welches in Wasser, Alkohol und Benzol löslich sei.

---

1) H. MEYER, Monatsh. Chem., *17*, 283 (1896); *20*, 634 (1899). — 2) J. GADAMER, Verhandl. Naturf. Ges. (1913), II, *1*, 494; Arch. Pharm., *252*, 609 u. 636 (1914). DANKWORTT, Ebenda, *252*, 149 (1914); Ebenda, p. 632 u. 663. RUDOLPH, Ebenda, *254*, 423 (1916). GADAMER, Ebenda, *255*, 277 u. 290 (1917). Mikrochemie bei TUNMANN, Gehes Handelsbericht 1914, p. 177. VAN ZIJP, Pharm. Weekbl., *54*, 295 (1917). — 3) H. MOREIGNE, Bull. Soc. Chim. (3), *15*, 797 (1896). — 4) A. NESTLER, Ber. bot. Ges., *29*, 672 (1911). — 5) Ebenda, *30*, 120 (1912).

Saxifragaceae: Bergenin, krystallisierbar, $C_{16}H_{22}O_{12}$, aus Saxifraga sibirica und anderen Arten dieser Gattung: GARREAU und MACHELART (1).

TAMBA (2) fand in den Blättern der Hydrangea Thunbergii eine krystallisierbare Substanz $C_{10}H_9O_3$.

Rosaceae: In den als Anthelminthicum angewendeten Blüten von Hagenia abyssinica, Flores Koso, wurde früher: WITTSTEIN, FLÜCKIGER und BURI (3) Kosin als wirksamer Bestandteil geführt. Jedoch sind, wie DACCOMO und MALAGNINI und LOBECK nachwiesen (4), mehrere Stoffe zugegen. 1. α- und β-Kosin. α-Kosin ist nach LOBECK $C_{23}H_{30}O_7$ oder $C_{22}H_{28}O_7$; β-Kosin $C_{23}H_{30}O_7$, gelb gefärbt, physiologisch unwirksam. α-Kosin läßt, wie die Farnsäuren, Buttersäure und Methylphloroglucin-Monomethylester abspalten. 2. Anhydroprotokosin $C_{58}H_{54}O_{17}$; 3. Kosidin $C_{31}H_{46}O_{11}$; 4. Kosotoxin, $C_{26}H_{34}O_{10}$. Alle diese Stoffe dürften mit der Filixsäuregruppe verwandt sein. Tormentol aus Potentilla Tormentilla: GORIS und VISCHNIAC (5); $C_{33}H_{50}O_{10}$ krystallisiert mit 5 H_2O, wasserlöslich, rechtsdrehend, ist als Ester aufzufassen, enthält keine Ketongruppe.

Leguminosae: Anagyrsäure im Samen von Anagyris foetida: REALE (6). Aus dem Holze von Baphia nitida gewann ANDERSON (7) das krystallisierbare Baphiin $2(C_{12}H_{10}O_4)$, welches die als Begleitstoff gleichfalls nativ vorkommende Baphiasäure bei Verseifung mit alkoholischem Kali liefert. Bonducbitterstoff $C_{14}H_{15}O_5$, in den Samen von Caesalpina Bonduc und Bonducella (Roxb.): BOUCHARD und LAFONT (8). Was es für eine Bewandtnis mit den von SOLLA (9) beobachteten Inhaltskörpern im Fruchtgewebe von Ceratonia hat, welche sich mit KOH violett färben, ist nicht bekannt.

Aus den Blättern der Tephrosia Vogelii gewann HANRIOT (10) das flüchtige Tephrosal $C_{19}H_{16}O$ und Tephrosin F = 187°, $C_{31}H_{26}O_{10}$; letzteres unlöslich in Wasser, nicht glucosidisch, viel giftiger als die erstgenannte Substanz. Das aus der Wurzel von Ononis spinosa L. von HEMMELMAYR (11) dargestellte Onocerin oder Onocol, welches bei der Oxydation mit Chromsäure Onocerinsäure $C_{20}H_{34}O_4$ liefert, scheint den Phytosterinen anzugehören. TUNMANN (12) wies die Substanz durch Sublimation nach. In den Blüten von Trifolium pratense fanden POWER und SALWAY (13) den neuen Alkohol Trifolianol, $C_{21}H_{34}O_2(OH)_2$, der dem Ipuranol und Citrullol nahesteht. In der Wurzel von Derris elliptica Bth. kommt das toxische Derrin vor, krystallisierend, F 158°; die gleiche Substanz auch bei Derris Stuhlmanni Harms: W. LENZ (14). Eysenhardtia amorphoides H. B. K. ist nach STAPF und SMALL (15) die Stammpflanze des Lignum nephriticum des

1) GARREAU u. MACHELART, Compt. rend., *91*, 942 (1880). — 2) K. TAMBA, Arch. Pharm., *223*, 823 (1885). — 3) WITTSTEIN, Repert. Pharm., *71*, 25. FLÜCKIGER u. BURI, Arch. Pharm., *205*, 193 (1874). M. LEICHSENRING, Ebenda, *232*, 50. HANDMANN, Dissert. Leipzig 1895. — 4) DACCOMO u. MALAGNINI, Chem. Zentr. (1897), II, 1076. A. LOBECK, Arch. Pharm., *238*, 672 (1902). — 5) GORIS u. VISCHNIAC, Compt. rend., *160*, 77 (1915); Bull. Soc. Chim. (4), *17*, 59 (1915). — 6) N. REALE, Ber. chem. Ges., *21*, Ref. p. 137 (1888). — 7) TH. ANDERSON, Journ. Chem. Soc. (1876), II, 582. — 8) BOUCHARD u. LAFONT, Journ. Pharm. et Chim., *14*, 115 (1886). — 9) R. F. SOLLA, Bot. Zentr., *56*, 293 (1893). — 10) M. HANRIOT, Compt. rend., *144*, 150 u. 498 (1907). H. PRIESS, Ber. pharm. Ges., *21*, 267 (1911). H. PABISCH, Verh. Naturf. Ges. (1905), II, 1, p. 138. — 11) FR. v. HEMMELMAYR, Monatsh. Chem., *28*, 1385 (1907). — 12) O. TUNMANN, Ber. pharm. Ges., *24*, 55 (1914). — 13) FR. B. POWER u. A. H. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *97*, 231 (1910). — 14) W. LENZ, Arch. Pharm., *249*, 298 (1911). Vgl. auch H. PABISCH, l. c. — 15) O. STAPF, Nature, *80*, 218 (1909). CH. E. BENHAM, Ebenda 159. J. SMALL, Pharm. Journ., *92*, 4 (1914).

Handels, welches ein auf Zusatz von $CaCl_2$ fluorescierendes Extrakt liefert; der Stoff ist im Splint nicht enthalten. MÖLLER (**1**) leitet die Herkunft des Lign. nephriticum von Pterocarpus amphymenium DC und orbiculatum DC ab. Farbstoff in der Samenschale der Bohne: COUPIN (**2**). Baptisol wurde von CLARK (**3**) das oxydable Phenol genannt, welches das Schwarzwerden der Blätter bei Baptisia tinctoria bedingt. Baptisol $C_{15}H_{12}O_5$ oder $C_{14}H_6O . (OH)_3 . (OCH_3)$ krystallisiert. Konstitution unbekannt.

Rutaceae: Limettin $C_{16}H_{14}O_6$ nach TILDEN und BECK (**4**) der Bitterstoff aus Früchten von Citrus limetta. Limonin, aus den Samen der Apfelsinen und Citronen: BERNAYS (**5**), krystallisierbar, $C_{22}H_{26}O_7$: K. SCHMIDT, PETERS und FRERICHS (**6**). Xanthoxylin $C_{20}H_{24}O_8$ im Destillate der Früchte von Xanthoxylum piperitum DC: STENHOUSE (**7**); aus der Rinde von Xanthoxylum fraxineum: LLOYD (**8**); aus Xanth. carolinense: EBERHARDT (**9**), wo die Formel $C_{20}H_{19}O_6$ oder $C_{30}H_{28}O_9$ vertreten wird. Xanthoxyloin von WITTE (**10**) aus der Rinde von Xanth. fraxineum W. angegeben, $C_{14}H_{14}O_4$, krystallinisch, farblos, ätherlöslich. Nach GORDIN (**11**) wäre der krystallisierende Stoff von STENHOUSE aus Xanthoxylum piperitum Xanthoxylin zu nennen, der Stoff aus X. fraxineum „Xanthoxylin N", jener aus X. carolinianum „Xanthoxylin S". Das Fraxineum-Xanthoxylin ist $C_{15}H_{14}O_4$ mit einer OCH_3-Gruppe, ohne Oxy- und Ketogruppe. Xanthoxylin S hat CH_2 weniger und keine Methoxylgruppe. Die Wurzelrinde von Fagara xanthoxyloides Lam. enthält nach PRIESS (**12**) das toxische Lacton $C_{12}H_8O_4$, Xanthotoxin, farblose Krystalle, F = 145°, eine OCH_3-Gruppe; ferner 1% Fagarol: $C_{20}H_{18}O_6$, farblose Krystalle F 127—128°, methoxylfrei; gibt die Reaktion nach SALKOWSKI-HESSE mit purpurroter Farbe. Das Xanthotoxin ist nach THOMS (**13**) dem Bergapten nicht nur isomer, sondern auch nahe verwandt und seine Konstitution wurde als

```
            OCH3
             |
   —O/   \O · CO
CH<  |    |
   HC\   /CH : CH
```

festgestellt. Bergapten kommt in der Fagararinde gleichfalls vor. Das Satinholz von Fagara flava wirkt hautreizend, und enthält ein Harz und ein Alkaloid; die Giftwirkung soll nach WECHSELMANN (**14**) an das letztere gebunden sein. Xanthoxylum ochroxylum DC. enthält nach LEPRINCE (**15**) zwei neutrale Körper: α- und β-Xanthoxylin. Zygophyllaceae: Harmalarot, ein Farbstoff aus den Samen von Peganum Harmala: FRITZSCHE (**16**), hinsichtlich seiner Stellung zu den Harmala-Alkaloiden noch nicht geklärt.

---

1) H. J. MÖLLER, Ber. pharm. Ges., 23, 88 (1913). HARMS, Verh. bot. Ver. Prov. Brandenburg, *56*, 184 (1914); *57*, 191 (1916). SCHAER, Verh. Schweiz. Naturf.-Ges., 96. Jahresvers. 1913, Frauenfeld, II, 183 (1914). SAFFORD, Smithson. Rep., 1915, p. 271 (1916). — **2**) H. COUPIN, Compt. rend., *153*, 1489 (1911). — **3**) CLARK, Journ. Biol. Chem., *21*, 643 (1914). — **4**) W. TILDEN u. CH. BECK, Journ. Chem. Soc. (1890), I, 323. — **5**) BERNAYS, Repert. Pharm., *71*, 306. — **6**) K. SCHMIDT, Lieb. Ann., *51*, 338. PATERNÒ u. OGLIALORO, Ber. chem. Ges., *12*, 685 (1879). W. PETERS u. G. FRERICHS, Arch. Pharm., *240*, 659 (1902). — **7**) STENHOUSE, Lieb. Ann., *89*, 251; *104*, 326. — **8**) J. U. LLOYD, Amer. Journ. Pharm. (1890), p. 230. — **9**) E. G. EBERHARDT, Ebenda, p. 5 u. 230. — **10**) O. WITTE, Arch. Pharm., *212*, 283 (1878). — **11**) H. M. GORDIN, Journ. Amer. Chem. Soc., *28*, 1649 (1906). — **12**) H. PRIESS, Ber. pharm. Ges., *21*, 227 (1911). — **13**) H. THOMS, Ber. chem. Ges., *44*, 3325 (1911). — **14**) WECHSELMANN, Dtsch. med. Woch.sch. (1909), Nr. 32. — **15**) M. LEPRINCE, Bull. Sci. Pharm., *18*, 337 (1911). — **16**) J. FRITZSCHE, Journ.

Simarubaceae: Quassiin, der Bitterstoff aus Holz und Rinde von Quassia amara L., Simaruba amara Aubl., ferner Picraena ailanthoides Planch. nach SHIMOYAMA und HIRANO (**1**), Quassia africana Baill. nach CLAUDEL (**2**), auch in der Rinde von Ailanthus excelsa Roxb. nach HOOPER (**3**) Der Stoff aus Picrasma excelsa Planch. wurde von MASSUTE (**4**) als Picrasmin unterschieden. Diesem Autor zufolge ist Quassiin $C_{32}H_{40}O_{10}$, Picrasmin $C_{29}H_{34}O_{10}$. Doch wird die Quassiinformel verschieden angegeben, und auch bezüglich der Krystallisierbarkeit lauten nicht alle Angaben gleich (**5**). Quassiin gibt nach OLIVERI (**6**) eine Phenylhydrazinverbindung. Quassol, nach MERCK (**7**) ein Begleiter des Quassiins in der Quassiarinde, wahrscheinlich $C_{40}H_{70}O$, H_2O. GILLING (**8**) beschrieb aus der Rinde von Simaruba amara einen weißen krystallisierenden Bitterstoff $C_{22}H_{30}O_9$, F = 230°, optisch aktiv, ohne Methoxyl- oder Äthoxylgruppe, welcher mit konzentrierter Schwefelsäure eine violette Reaktion gibt.

Meliaceae: Krystallisierende Säuren, deren chemische Erforschung noch aussteht, wiesen GRESHOFF und BOORSMA in vielen Meliaceen nach. Sandoricumsäure aus der Rinde von Sand. indicum Cav. und nervosum Bl., die nahestehende Dysoxylonsäure aus Dys. acutangulum Miq., die Chisochetonsäure oder Lansiumsäure aus Ch. divergens Bl. und Lansium domesticum, die Heyneasäure aus H. sumatrana Miq. und andere. Mkomavin nannte THOMS (**9**) den Bitterstoff aus den Früchten einer afrikanischen Carapa-Art.

Euphorbiaceae. Cascarillin, aus der Rinde von Croton Eluteria Benn.; $C_6H_9O_2$ nach MYLIUS (**10**). Hyaenanchin aus den Fruchtschalen von Hyaenanche globosa: HENKEL, v. ENGELHARDT (**11**), angeblich ein indifferenter Bitterstoff. Rottlerin oder Mallotoxin, aus den Drüschen von Mallotus philippinensis M. Arg., der „Kamala" des Handels, gelbe Krystalle, die sich in Alkali mit roter Farbe lösen. Nach PERKIN wäre die Formel $C_{33}H_{30}O_9$ zu schreiben (**12**). Mit HNO_3 gibt Rottlerin o- und p-Nitrozimtsäure und p-Nitrobenzoesäure. Nach neueren Untersuchungen von TELLE, HERRMANN und THOMS (**13**) ist nicht daran zu zweifeln, daß diese Substanz mit Kosin in die Gruppe der Filixsäure hineingehört. Es ist ein Phloroglucinderivat wie diese beiden Substanzen. Behandlung mit Zinkstaub in alkalischer Lösung gibt Dimethyl- und Trimethylphloroglucin. Mit Barytlauge entsteht Methylphloroglucin. Wahrscheinlich hängen eine Monomethyl- und eine Dimethylphloroglucingruppe durch eine CH_2-Gruppe zusammen. Die PERKINsche Formel des Rottlerins wurde durch HERRMANN und THOMS bestätigt. Isorottlerin und Rottlerin sind identisch. Phyl-

---

prakt. Chem., *43*, 155 (1848). FR. GÖBEL, Lieb. Ann., *38*, 363 (1841). DOLLFUS u. SCHLUMBERGER, Journ. prakt. Chem., *30*, 41 (1843).

1) Y. SHIMOYAMA u. HIRANO, Pharm. Journ. (1891), p. 1096, 1170. — **2**) L. CLAUDEL, Just (1895), II, 370. — **3**) D. HOOPER, Pharm. Journ. (1895—96), p. 345. — **4**) F. MASSUTE, Arch. Pharm., *228*, 147 (1890). — **5**) WINCKLER, Berzelius Jahresber., *16*, 282 (1837). WIGGERS, Ebenda, *17*, 303 (1838). GOLDSCHMIEDT u. WEIDEL, Sitz.ber. Wien. Ak., *74*, II, (1877). A. CHRISTENSEN, Arch. Pharm., *220*, 481 (1882). — **6**)] V. OLIVERI, Gazz. chim. ital., *14*, 1 (1884); *15*, 6 (1886); *17*, 570; *18*, 169 (1888). — **7**) E. MERCK, Chem. Zentr. (1895), I, 435. — **8**) CH. GILLING, Pharm. Journ. (4), *26*, 510 (1908). — **9**) H. THOMS, Tropenpflanzer (1900), p. 346. — **10**) C. u. E. MYLIUS, Ber. chem. Ges., *6*, 1051 (1873). — **11**) HENKEL, Arch. Pharm., *94*, 30. A. v. ENGELHARDT, Chem. Zentr. (1892), II. — **12**) A. G. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *63*, 975 (1893); Chem. News, *71*, 72 (1895); Journ. Chem. Soc. (1895), I, 230. BARTOLOTTI, Ber. chem. Ges., *26*, Ref. p. 888 (1893). JAWEIN, Ebenda, *20*, 182 (1887). — **13**) H. TELLE, Arch. Pharm., *244*, 441 (1906). F. HERRMANN, Ebenda, *245*, 572 (1907). H. THOMS, Verh. Naturf. Ges. (1906), II, *1*, 196.

lanthin $C_{39}H_{37}O_8$, eine krystallinische toxische Substanz aus den Blättern von Phyllanthus Niruri, nach OTTOW und PECKOLT (1). Excoecarin aus dem Holze von Excoecaria glandulosa Sw., $C_{13}H_{12}O_5$, gelbe Nadeln: PERKIN und BRIGGS (2); liefert beim Schmelzen mit Alkali Hydrochinoncarbonsäure. PECKOLT (3) gab ferner an: aus Hieronyma alchorneoides Fr. Allem. in den Samen 0,29% Urucuinsäure, der Taririnsäure ähnlich. Velamin, krystallinischer Stoff aus Croton campestris M. A. in der Wurzel. Der Giftstoff in Hura crepitans soll nach RICHET (4) ein Alkaloid sein, für welches der Namen Crepitin vorgeschlagen wurde; doch ist der N-gehalt der Substanz nicht nachgewiesen.

Anacardiaceae. Anacardsäure, im Pericarp von Anacardium occidentale L. $C_{44}H_{32}O_6$, STÄDELER, RUHEMANN und STEINNER (5). Der scharfe Stoff im Pericarp derselben Pflanze, eine gelbe brennbare Flüssigkeit, ist das Cardol, gleichfalls von STÄDELER angegeben. Nach HOOPER (6) ist damit vielleicht das blasenziehende Prinzip des Saftes von Holigarna (Catutsjeron) ferruginea und anderen Arten dieser Gattung identisch. Die Formel des Cardols wurde von STÄDELER mit $C_{21}H_{30}O_2$, von DOBRIN (7) mit $C_{30}H_{50}O_3$ angegeben, doch scheint nach Analysen von SPIEGEL und CORELL (8) eine Formel $C_{32}H_{48}O_2$ oder $C_{32}H_{54}O_2$ die richtige zu sein; es weisen aber SPIEGELS Moleculargewichtsbestimmungen auf eine Formel mit C_{21} hin. Das durch Destillation erhaltene Depolymerisationsprodukt Apocardol dürfte ein Gemenge von homologen Stoffen sein. Apocardol enthält nach SPIEGEL einen teilweise hydrierten, mehrkernigen Furankörper als Grundlage und es ist nicht ausgeschlossen, daß mit dem Cantharidin chemische Analogien bestehen. Über mikrochemische Befunde an den Anacardiumfrüchten wären Angaben von KRATZMANN (9) zu vergleichen. Toxicodendrol, der Giftstoff von Rhus Toxicodendron und anderer Rhus-Arten, zuletzt untersucht von ACREE und SYME (10), in Äther löslich, verliert seine Wirksamkeit beim Trocknen sehr leicht (11). Rhus vernicifera und coriaria enthalten denselben Stoff, ebenso Rh. diversiloba (12). Über die giftigen Harze von anderen Anacardiaceen, wie Gluta, Mangifera, Melanorhoea liegen Angaben von RIDLEY (13) vor.

Aquifoliaceae. Ilicen, ein Kohlenwasserstoff $C_{35}H_{60}$ aus dem Ätherextrakt der Rinde von Ilex Aquifolium: SCHNEEGANS und BRONNERT (14) Ilex (Prinos) verticillata Gray enthält nach COLLIER (15) einen amorphen Bitterstoff. Elaeocarpaceae: Aristotelsäure in den Früchten von Aristotelia Maqui L'Hér. nach MOURGUES (16). Tiliaceae: Corchorin, toxischer Bitterstoff aus den Samen von Corchorus capsulatus nach KOBERT (17). Bombacaceae: die Samenhaare von Ceiba pentandra (Kapokwolle) enthalten

1) W. M. OTTOW, TH. PECKOLT, Ber. pharm. Ges., *15*, 183 (1905). — 2) A. G. PERKIN u. S. H. BRIGGS, Journ. Chem. Soc., *81*, 210; Proc. Chem. Soc., *18*, 11 (1902). — 3) TH. PECKOLT, Ber. pharm. Ges., *15*, 183 (1905). — 4) C. RICHET, Soc. Biol., *66*, 763 (1910). — 5) STÄDELER, Lieb. Ann., *63*, 137 (1847). RUHEMANN u. STEINNER, Ber. chem. Ges., *20*, 1861 (1887). — 6) D. HOOPER, Pharm. Journ. (1894—95), p. 1197. — 7) C. DOBRIN, Dissert. Rostock (1895). SPIEGEL u. DOBRIN, Ber. pharm. Ges., *5*, 309 (1895). — 8) L. SPIEGEL u. M. CORELL, Ebenda, *23*, 356 (1913). — 9) E. KRATZMANN, Pharm. Post, *47*, 375 (1914). — 10) S. F. ACREE u. W. A. SYME, Journ. Biol. Chem., *2*, 547 (1907). — 11) E. ROST u. E. GILG, Ber. pharm. Ges., *22*, 296 (1912). B. CHYZER, Vierteljahrsschr. gerichtl. Med., *39*, 147 (1910). — 12) MC NAIR, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 1417. ACREE, Ebenda, p. 1425. — 13) H. N. RIDLEY, Pharm. Journ. (4), *30*, 360 (1910). — 14) A. SCHNEEGANS u. E. BRONNERT, Arch. Pharm., *232*, 532 (1895). — 15) L. C. COLLIER, Amer. Journ. Pharm., *52*, 437 (1880). — 16) L. E. MOURGUES, Just (1895), II, 376. — 17) KOBERT, Sitz.ber. Naturf. Ges. Rostock (1906).

nach MATTHES und STREICHER (1) einen pikrotoxinartig wirkenden alkohollöslichen Bitterstoff. Bixaceae. Bixin, der Farbstoff des roten Fruchtfleisches der Bixa Orellana L. von ETTI (2) krystallisiert dargestellt. Die lufttrockenen Früchte liefern nach GRESHOFF (3) 2% Farbstoff. HARTWICH (4) fand das Pigment als körnigen Inhalt in den die äußerste Schicht der Samenschale bildenden großen dünnwandigen Zellen. Die Formel des Bixins wurde von ETTI und ZWICK (5) mit $C_{28}H_{34}O_5$ angegeben. MARCHLEWSKI (6) bestätigte diese Formel und zeigte, daß darin eine OCH_3-Gruppe anzunehmen sei; er macht auf die Ähnlichkeit des Spektrums mit Lipochromen aufmerksam. Doch ist weder daraus, noch aus der bei Bixin wie bei Carotin zu erzielenden blauen Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure ein bestimmter Schluß auf die Konstitution erlaubt. VAN HASSELT (7) nimmt die Bixinformel mit $C_{29}H_{34}O_5$, worin eine OCH_3-Gruppe und eine sekundäre Alkoholgruppe anzunehmen sei. Doch ist nach HERZIG (8) die Zusammensetzung des Bixins $C_{26}H_{30}O_4$. Auf 190° erhitzt, liefert Bixin m-Xylol bei der Reduktion mit Zinkstaub m-Xylol und m-Äthyltoluol. Bei der Ozoneinwirkung auf Methylbixin entsteht Methylglyoxal (RINKES). Nach PERKIN (9) könnte Bixin ein Oxyderivat des Nyctanthin genannten Farbstoffes aus Nyctanthes arbor tristis sein.

Turneraceae. Bitterstoff von Turnera aphrodisiaca: PARSONS (10).

Myrtaceae. Caryophyllin, aus Eugenia caryophyllata Thunb., im Alkoholextrakt der Gewürznelken enthalten, $C_{40}H_{64}O_4$: LODIBERT, MYLIUS, HJELT (11); gibt bei der Oxydation Caryophyllinsäure $C_{20}H_{32}O_6$. Aus den Blättern von Eugenia Chequen Mol. beschrieb WEISS (12) Chekenon und Chekensäure. Umbelliferae. Peucedanin, entdeckt von WACKENRODER (13) als „Imperatorin“ in der Wurzel von Imperatoria Ostruthium, von SCHLATTER (14) bei Peucedanum officinale. WAGNER (15) behauptete die Identität beider Stoffe, was von POPPER (16) wieder bestritten wurde. Imperatoria-Peucedanin soll, mit HCl behandelt, kein Oreoselon liefern, während das Peucedanin aus Peuc. officinale Oreoselon gibt, eine phenolartige Substanz, neben Methylchlorid: HLASIWETZ (17). Es ist also ein Methyläther von Oreoselon. JASSOY (18) gab dem Peucedanin die Formel

---

1) H. MATTHES u. L. STREICHER, Arch. Pharm., *251*, 438 (1913). — 2) C. ETTI, Ber. chem. Ges., *7*, 446 (1874); *11*, 864 (1878). BOUSSINGAULT, Ann. Chim. et Phys. (2), *28*, 440 (1825). — 3) GRESHOFF, Ber. chem. Ges., *17*, Ref. p. 377 (1884). — 4) C. HARTWICH, Arch. Pharm., *228*, 415 (1890). — 5) K. G. ZWICK, Ber. chem. Ges., *30*, 1972 (1897); Arch. Pharm., *238*, 58 (1900). — 6) L. MARCHLEWSKI u. L. MATEJKO, Anzeig. Akad. Krakau (1905), p. 745; Biochem. Ztsch., *3*, 287 (1907). — 7) J. F. B. VAN HASSELT, Chem. Weekbl., *6*, 480 (1909); Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *30*, 1 (1909); *33*, 192 (1914); Dissert. Delft 1910. — Ferner A. HEIDUSCHKA u. H. RIFFART, Arch. Pharm., *249*, 43 (1911). Reaktionen: LOLKE DOKKUM, Pharm. Weekbl., *41*, 271 (1904). Mikrochemie: H. MOLISCH, Mikrochemie d. Pfl., Jena 1913, p. 242. — 8) HERZIG u. FALTIS, Monatsh. Chem., *35*, 997 (1914); Ber. chem. Ges., *50*, 927 (1917). Zur Chemie des Bixins ferner RINKES, Chem. Weekbl., *12*, 996 (1915). HEIDUSCHKA, Ber. chem. Ges., *50*, 546 u. 1525 (1917). RINKES, Chem. Weekbl., *13*, 1224 (1916); *15*, 481 (1918). — 9) A. G. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *101*, 1538 (1912). — 10) H. B. PARSONS, Just (1881), I, 120. — 11) LODIBERT, Journ. Pharm. (2), *11*, 101. E. MYLUS, Journ. prakt. Chem., *22*, 105 (1841); Ber. chem. Ges., *6*, 1053 (1873). E. HJELT, Ebenda, *13*, 800 (1880). — 12) F. WEISS, Chem. Zentr. (1888), II, 1071. — 13) OSANN, WACKENRODER, Berzelius Jahresber., *12*, 273 (1833). — 14) SCHLATTER, Lieb. Ann., *10*, 201 (1833). ERDMANN, Journ. prakt. Chem., *16*, 42 (1839). ROTHE, Ebenda, *46*, 371 (1849). — 15) R. WAGNER, Ebenda, *61*, 503 (1854). — 16) M. POPPER, Monatsh. Chem., *19*, 268 (1898). — 17) H. HLASIWETZ, Ber. chem. Ges., *7*, 651 (1874). HLASIWETZ u. WEIDEL, Lieb. Ann., *174*, 67 (1874). — 18) A. JASSOY, Arch. Pharm., *228*, 544 (1890). G. HEUT, Lieb. Ann., *176*, 70 (1875). E. SCHMIDT, Arch. Pharm., *236*, 662 (1899).

$C_{15}H_{14}O_4$, resp. $C_{14}H_{11}O_3 \cdot (OCH_3)$. Auch das in der Wurzel und in den reifen Früchten von Peucedanum Oreoselinum enthaltene Athamantin: WINCKLER, SCHNEDERMANN, GEYGER, HLASIWETZ, HEUT (**1**), liefert mit HCl gekocht, Oreoselon. Athamantin $C_{24}H_{30}O_7$ wird aber bis jetzt als verschieden vom Peucedanin angesehen. Mit Athamantin verwandt soll ferner das von FELDMANN (**2**) aus der Wurzel von Laserpitium latifolium beschriebene Laserpitiin sein. KÜLZ (**3**) gab dieser Substanz die Formel $C_{15}H_{22}O_4$ und fand, daß es mit alkoholischer HCl Methylcrotonsäure und Laserol $C_{20}H_{30}O_5$ gibt. Nach MORGENSTERN (**4**) ist jedoch die Formel mit $C_{26}H_{40}O_7$ anzunehmen. Laserpitiin enthält keine freie OH-Gruppe, zwei Angelicasäurereste und das lactonartige Laserol. Laserol enthält zwei OH und eine Ketogruppe. Ostruthin von GORUP BESANEZ (**5**) aus der Wurzel von Imperatoria Ostruthium angegeben, hat nach JASSOY (**6**) die Zusammensetzung $C_{18}H_{20}O_3$, ist in Alkalien mit gelber Farbe und starker blauer Fluoreszenz löslich und hat Aldehydcharakter. Als Begleitstoffe gab noch MERCK (**7**) an Osthin und Oxypeucedanin; das Vorkommen von Peucedanin bei Imperatoria konnte weder JASSOY noch HERZOG und KROHN (**8**) bestätigen. Die letztgenannten Autoren gaben an für Rhiz. Imperatoriae 1,3% Oxypeucedanin F 142—142,5°; 0,5% Ostruthin F 118 bis 119°; 0,3% Ostruthol F 134,5°; 0,1% Osthol F 83—84°. Oxypeucedanin ist ein Lacton $C_{18}H_{12}O_4$. Für Ostruthin wurde die obige Formel von JASSOY bestätigt. Osthol ist ein Lacton $C_{14}H_{13}O_2 \cdot OCH_3$, Ostruthol ein Lacton $C_{24}H_{24}O_8$. Pimpinellin, ein krystallinischer Stoff aus der Wurzel von Pimpinella saxifraga L.: BUCHHEIM, HEUT (**9**). Nach HERZOG und HANCU (**10**) ist Pimpinellin $C_{16}H_{10}O_5$, farblose Krystalle, F 119°; ist ein Lacton mit zwei Methoxylgruppen, wahrscheinlich ein Naphthalinderivat, weil es durch Oxydation eine substituierte Phthalsäure ergibt. Cicutoxin, der Giftstoff der Wurzel von Cicuta virosa, ist nach BOEHM (**11**) zu 3,5% der Trockensubstanz vorhanden, nur als amorphe zähflüssige Substanz bekannt, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. JACOBSON (**12**) findet die Zusammensetzung entsprechend der Formel $C_{19}H_{26}O_3$ und glaubt die Konstitution eines komplexen Pyronderivates

```
              (CH3)2CH  H
                     \  |     CO
                      \ |   /    \
          CO            C /        \ CH
        /    \          |           ||
  H2C /        \ CH —  C \        / C · CH : C(CH3) · CH : CH2
     |          |         \      /
  H2C ———————— CH2  CH3    O
```

annehmen zu dürfen.

---

1) G. SCHNEDERMANN u. F. L. WINCKLER, Lieb. Ann., *51*, 315 (1844). GEYGER, Ebenda, *110*, 359. — **2**) A. FELDMANN, Ebenda, *135*, 236 (1865). — **3**) R. KÜLZ, Arch. Pharm., *221*, 161 (1883). O. KRÜGER, Just (1877), p. 631. — **4**) O. MORGENSTERN, Monatsh. Chem., *33*, 709 (1912). — **5**) E. v. GORUP BESANEZ, Ber. chem. Ges., *7*, 564 (1874); Lieb. Ann., *183*, 321 (1876). — **6**) A. JASSOY, Arch. Pharm., *228*, 544 (1890). — **7**) MERCK, Bericht 1895. — **8**) J. HERZOG u. D. KROHN, Arch. Pharm., *247*, 553 (1909); Pharm.-Ztg., *54*, 753 (1909). J. HERZOG, Arch. Pharm., *246*, 414 (1908). — **9**) BUCHHEIM, Arch. Heilkunde, *14*, 37 (1872). G. HEUT, Arch. Pharm., *236*, 162 (1898). — **10**) J. HERZOG u. V. HANCU, Arch. Pharm., *246*, 402 (1908). Mikrochemisches über Pimpinellin bei TUNMANN, Apoth.-Ztg., *29*, 728 (1914). — **11**) R. BOEHM, Arch. exp. Path., *5*, 281. POLEX, Berzelius Jahresber., *20*, 325 (1841). TAKAYAMA, Just (1903), II, 767; (1904), II, 874. — **12**) C. A. JACOBSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 916 (1915).

Cicutoxin gibt mit verdünnter $Ba(OH)_2$ einen Niederschlag, welcher beim Stehen eine grüne Färbung annimmt, die beim Zusatz von überschüssigem Baryt in rotbraun übergeht.

Oenanthotoxin, aus der Wurzel von Oenanthe crocata, wurde durch POHL (1) untersucht, der darin einen geringeren C-Gehalt als bei Cicutotoxin konstatierte. Auch TUTIN (2) gelang es nicht, einen reinen Stoff aus dem „Oenanthotoxin" darzustellen. Sonst ergaben sich noch Salicylsäure, die Kohlenwasserstoffe $C_{30}H_{62}$ und $C_{31}H_{64}$, Sitosterin, Ipuranol. Cornaceae: Cornin, Bitterstoff der Wurzelrinde von Cornus florida, krystallinisch: FREY (3). Damit wahrscheinlich identisch die von GIBSON (4) aus Cornus circinnata angegebene Substanz.

Sympetalae. Ericaceae: Aus Leucothoë-Arten isolierten KUBO und HAYASHI (5) das giftige Grayanatoxin, eine nicht glucosidische bitter schmeckende Substanz $C_9H_{14}O_3$, Krystalle von F 222°. Primulaceae: Die von den Blattdrüsen verschiedener Primula-Arten, wie obconica, sinensis, produzierten Giftstoffe hat KOBERT (6) untersucht; botanische Mitteilungen gab NESTLER (7). Die Pflanzen sollen in trockener Wärme mehr Giftstoff hervorbringen (8), weswegen die Primeldermatitis besonders bei der Pflege von Zimmerpflanzen beobachtet wurde. Auch Cortusa Matthioli enthält ein solches Gift (9). Myrsinaceae: Die Embeliasäure aus den Früchten von Embelia ribes Burm.: WARDEN (10), wurde durch HEFFTER und FEUERSTEIN (11) als eine Säure $C_7H_3O_2 \cdot (OH)_2 \cdot C_{11}H_{23}$ mit Chinonstellung der beiden O-Atome erkannt. Sie läßt sich durch die Mikrosublimation nachweisen (12). Ebenaceae. Der Farbstoff von Diospyros Ebenum. Koen. hat an anderer Stelle Erwähnung gefunden. Im Ebenholz soll nach BROOKS (13) ein Enzym bei der Farbstoffbildung mitbeteiligt sein. Die chromogene Substanz hat ausschließlich im Kernholze ihren Sitz.

Oleaceae. Aus der Rinde von Olea europaea isolierten POWER und TUTIN (14) einen phenolartigen Stoff $C_{14}H_{10}O_6$, Olenitol, gelbgefärbt, F = 265°. Oleablätter lieferten POWER und TUTIN (15) das Oleanol $C_{31}H_{50}O_3$, F = 303°—304, welches 2 (OH) enthält, von denen das eine Phenolcharakter hat. Liefert bei Oxydation ein Keton. Aus Jasminum nudiflorum Lindl. gewann VINTILESCO (16) Jasmipikrin, einen amorphen nichtglucosidischen Bitterstoff. Aus den Blüten von Nyctanthes arbor tristis wurde ein roter krystallinischer Farbstoff $C_{20}H_{27}O_4$ dargestellt, Nyctanthin (17), welcher nach PERKIN (18) mit Bixin in Beziehung stehen könnte, indem das letztere ein Oxynyctanthin darstellt. Loganiaceae. Die Gelsemiumsäure aus dem

---

1) J. POHL, Arch. exp. Pathol., *34*, 258 (1894). GERDING, Journ. prakt. Chem., *44*, 175 (1848). — 2) FR. TUTIN, Pharm. Journ. (4), *33*, 296 (1911). — 3) A. G. FREY, Amer. Journ. Pharm., *51*, 390 (1879). — 4) R. GIBSON, Ebenda, *52*, 433 (1880). — 5) O. KUBO u. H. HAYASHI, Arch. exp. Pathol., *67*, 111 (1912). — 6) R. KOBERT, Münch. med. Woch.sch. (1900), p. 1644. — 7) NESTLER, Hautreizende Primeln (1904). F. KANNGIESSER, Gartenflora, *58*, 382 (1909). A. NESTLER, Lotos (1908), p. 184. E. ROST, Arbeit. Kaiserl. Ges.amt, *47*, 133 (1914). — 8) K. WEYDAHL, Gartenflora, *55*, 449 (1908). — 9) A. NESTLER, Ber. bot. Ges., *30*, 330 (1912). — 10) C. J. H. WARDEN, Pharm. Journ., *18*, 601 (1888); *19*, 305. — 11) A. HEFFTER u. W. FEUERSTEIN, Arch. Pharm., *238*, 15 (1900). — 12) G. HEYL u. P. KNEIP, Apoth.-Ztg., *28*, 699 (1913). — 13) B. T. BROOKS, Philipp. Journ. Sci., *5*, 445 (1910). — 14) FR. B. POWER u. FR. TUTIN, Journ. Chem. Soc., *93*, 904 (1908). — 15) Dieselben, Ebenda, p. 891. FR. TUTIN u. W. J. NAUNTON, Ebenda, *103*, 2050 (1913). — 16) J. VINTILESCO, Journ. Pharm. Chim. (6), *24*, 529 (1906). — 17) HILL u. SIRKAR, Journ. Chem. Soc., *91*, 1501 (1907). — 18) A. G. PERKIN, Ebenda, *101*, 1538 (1912).

Rhizom von Gelsemium sempervirens: ROBBINS, WORMLEY (1) ist mit β-Methylaesculetin identisch. Gentianaceae. Der Bitterstoff Erythramarin aus Erythraea Centaurium ist nach REIS (2) oft mit dem Erythrocentaurin verwechselt worden. Der Bitterstoff ist stickstofffrei, hat schwach sauren Charakter. Gentiol $(C_{10}H_{16}O)_3$, rotvioletter Farbstoff aus der Blumenkrone von Gentiana verna: GOLDSCHMIEDT und JAHODA (3).

Asclepiadaceae. Morrenol $C_{14}H_{22}O$ oder $C_{15}H_{24}O$, in den Früchten der Morrenia brachystephana Gris. nach ARATA und GELZER (4). Das krystallisierbare Asclepion im Rhizom von Asclepias syriaca L. (Cornuti Dec.) nach HINCHMAN (5). Calotropin aus Calotropis procera (6). Convolvulaceae. Aus Ipomoea purpurea L. gewannen POWER und ROGERSON (7) die Ipurolsäure $C_{13}H_{25}(OH)_2 \cdot (COOH)$ farblose Krystalle von $F = 101^{\circ}$. Labiatae. Marrubiin von GORDIN (8) aus Marrubium vulgare, ist ein krystallinisches Lacton $C_{21}H_{28}O_4$ von $F = 154-155^{\circ}$, in Wasser unlöslich, geht beim Kochen mit alkoholischer Lauge über in Marrubiinsäure $C_{21}H_{30}O_5$. Aus Micromeria Chamissonis Greene gewannen POWER und SALWAY (9) zwei in Alkali unlösliche Stoffe: Micromerol $C_{33}H_{54}O_4$, 2 aq., 0,25% der lufttrockenen Pflanze; farblose Nadeln von F 277°, rechtsdrehend; Micromeritol $C_{30}H_{44}O_2(OH)_2$ in 0,05% Ausbeute, F 294—296°. — Verbenaceae: aus Lippia scaberrima Sond. stellten POWER und TUTIN (10) das Lippianol dar: $C_{25}H_{36}O_4$, ein krystallinischer einwertiger Alkohol, F 300—308°, in der Pflanze nur als Ester zugegen. Scrophulariaceae. Das Chromogen bei Lathraea (und Monotropa) nannte ZELLNER (11) Rhinanthocyan. Bignoniaceae. Crescentiasäure, aus dem Fruchtfleische von Crescentia Cujete nach PECKOLT (12). Oroxylin aus der Rinde von Oroxylum indicum nach NAYLOR (13), $C_{19}H_{14}O_6$, mit 3 OH-Gruppen, goldgelbe Krystalle. Carobin in Blättern und Rinde der Jacaranda procera Spr. nach PECKOLT (14), ein krystallinischer Bitterstoff. Außerdem die krystallisierende Carobasäure und Steocarobasäure aus den Blättern angegeben. Pedaliaceae. Sesamin, $C_{18}H_{18}O_5$, aus dem Sesamöl von TOCHER (15) dargestellt. Acanthaceae. Adhatodinsäure aus den Blättern von Justicia Adhatoda L. von HOOPER (16) angegeben. GORTER (17) gewann aus Andrographis paniculata Nees den lactonartigen Bitterstoff Andrographolid, Krystalle von $F = 218^{\circ}$, Formel $C_{20}H_{30}O_5$. Von BHADURI (18) werden aus derselben Pflanze zwei Bitterstoffe genannt: Khalmegin $C_{19}H_{51}O_5$ gibt Fluoresceinreaktion und geht, mit Säuren behandelt, über in $C_{14}H_{28}O_2$ Khalmeginsäure.

Rubiaceae. Ipecacuanhasäure, amorpher, vielleicht glucosidischer Stoff der Psychotria Ipecacuanha, welcher die antidysenterische

---

1) ROBBINS, Ber. chem. Ges., *9*, 1182. WORMLEY, Amer. Journ. Pharm., *1* (1870); *54*, 337 (1882). — 2) R. REIS, Dissert. Straßburg 1909. — 3) G. GOLDSCHMIEDT u. R. JAHODA, Monatsh. Chem., *12*, 479 (1891). — 4) P. ARATA u. C. GELZER, Ber. chem. Ges., *24*, 1849 (1891). — 5) W. L. HINCHMANN, Amer. Journ. Pharm., *53*, 433 (1881). — 6) MERCK, Bericht 1913, p. 173. — 7) FR. B. POWER u. H. ROGERSON, Amer. Journ. Pharm., *80*, 251 (1908). — 8) H. M. GORDIN, Journ. Amer. Chem. Soc., *30*, 265 (1908). — 9) F. B. POWER u. A. H. SALWAY, Ebenda, *30*, 251 (1908). Bitterstoff aus Hyptis pectinata, nach GORTER, Bull. Jard. Bot. Buitenzorg (3), *1*, 327 (1920), ein kryst. Lacton $C_{18}H_{26}O_8$. — 10) POWER u. F. TUTIN, Arch. Pharm., *245*, 337 (1907). — 11) J. ZELLNER, Anzeig. Wien. Ak., *26*, 443 (1913). — 12) TH. PECKOLT, Pharm. Rdsch. (1884), p. 166. — 13) W. A. NAYLOR u. CHAPLIN, Pharm. Journ. (1890), p. 257. NAYLOR u. DYER, Journ. Chem. Soc., *79*, 354 (1901); Proc. Chem. Soc., *17*, 148 (1901). — 14) TH. PECKOLT, Pharm. Journ., *12*, 812 (1882). — 15) J. F. TOCHER, Ebenda, *52*, 700. — 16) D. HOOPER, Ebenda (3), *18*, 841 (1888). — 17) K. GORTER, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *30*, 151 (1911); *33*, 239 (1914); Bull. Dep. Agric. Néerl., *44*, 14 (1911). — 18) BHADURI, Amer. Journ. Pharm., *86*, 349 (1914).

Wirkung des Rhizoms bedingen soll: KIMURA (**1**). Vieirin, ein von der Rinde der Cinchona ferruginea angegebener Stoff: DA PORCIUNCULA (**2**). Caprifoliaceae. Viburnin, Bitterstoff aus der Rinde von Viburnum prunifolium L. und Opulus: VAN ALLEN, HOLFERT, KRÄMER (**3**).

Cucurbitaceae. Myriocarpin, ein toxischer, nicht glucosidischer Stoff aus der Frucht von Cucumis myriocarpus Naud.: ATKINSON (**4**). Eine ganze Reihe von Bitterstoffen, vielleicht zum Teile glucosidischer Art, hat PECKOLT neu angegeben (**5**). Die Frucht von Citrullus vulgaris Schrad., die Wassermelone, enthält nach POWER und SALWAY (**6**) das Cucurbitol F 260°, $C_{24}H_{40}O_4$, wahrscheinlich mit Ipuranol und Grindenol in eine Reihe gehörend. Dipsacaceae. Dipsacan nennt TAMMES (**7**) das Chromogen aller untersuchter Dipsacaceen mit Ausnahme von Morina, außerhalb der Dipsacaceen noch bei der nahestehenden Gruppe der Goodeniaceen in Scaevola Koenigii beobachtet. Es liefert unter Mitwirkung eines als „Dipsacase" bezeichneten Enzyms einen blauen Farbstoff, der den Namen Dipsacotin empfing. Mit Alkali gibt Dipsacan eine gelbrote Reaktion. Chemisch ist die Substanz und ihre Umsetzung ungeklärt.

Compositae. Guacin, aus Micania Guaco: FAURÉ (**8**). Tarchoninalkohol, in den Blättern von Tarchonanthus camphoratus (**9**). Helenin und Alantolacton; krystallinische Stoffe aus der Wurzel von Inula Helenium, wurden schon 1787 durch HOFFMANN untersucht, später von GERHARDT (**10**), in neuerer Zeit durch KALLEN, LEHMANN, BREDT und POSTH (**11**). Alantolacton $C_{15}H_{20}O_2$ ist aufzufassen als Lacton der Alantolsäure $C_{14}H_{20}(COOH)(OH)$. Mit Zinkstaub destilliert liefert es Naphthalin. BREDT und POSTH vermuten im Alantolacton einen Hexahydronaphthalinrest. Mikroskopisch ist Alantolacton in den Secretbehältern nachzuweisen; die Krystalle färben sich nach TUNMANN (**12**) mit Chlorzinkjod langsam rot und verschwinden. Nach SPRINZ (**13**) ist das Helenin der älteren Autoren dem Alantolacton isomer und als Isoalantolacton zu bezeichnen; beide Stoffe zeigen große Ähnlichkeiten. Solanthsäure $C_9H_{10}O_{10}$, sublimierbar, aus Blüten und Stengeln von Helianthus annuus: BRÄUTIGAM (**14**). Amorpher Bitterstoff $C_{11}H_{16}O_4$, in den Blüten von Chrysanthemum vulgare (syn. Tanacetum vulg.) LEPPIG (**15**). Neutraler N-freier Bitterstoff aus Parthenium hysterophorus ARNY (**16**). Myriogynesäure im Wasserextrakt von Myriogyne minuta und M. Cunninghamii: F. V. MUELLER und RUMMEL (**17**). Santonin, der wirksame Stoff in den Blütenköpfchen der Artemisia Cina Bg., 1830 entdeckt durch KAHLER und ALMS (**18**), „Cinin", durch HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN (**19**) auch in Art. gallica nachgewiesen; dürfte

1) KIMURA, Biochem. Zentr. (1903), Ref. Nr. 1247. — **2**) J. T. DA PORCIUNCULA, Just (1878), I, 255. — **3**) H. VAN ALLEN, Amer. Journ. Pharm., *52*, 439 (1880). J. HOLFERT, Pharm. Zentr.Halle (1890), p. 37. — **4**) G. A. ATKINSON, Pharm. Journ., *18*, 1 (1887). — **5**) TH. PECKOLT, Ber. pharm. Ges., *14*, 308 (1904). — **6**) F. B. POWER u. A. H. SALWAY, Journ. Amer. Chem. Soc., *32*, 360 (1910). — **7**) T. TAMMES, Rec. Trav. bot. Néerl., *5* (1908); *8*, 369 (1911). — **8**) FAURÉ, Berzelius Jahresber., *17*, 313 (1838). — **9**) CANZONERI u. SPICA, Gazz. chim. ital. (1882), p. 227. — **10**) CH. GERHARDT, Ann. Chim. et Phys. (3), *12*, 188 (1844). — **11**) J. KALLEN, Ber. chem. Ges., *6*, 1506 (1873); *9*, 154 (1876). TH. LEHMANN, Arch. Pharm., *222*, 699 (1884). J. BREDT u. W. POSTH, Lieb. Ann., *285*, 349 (1895). LAMSON, Journ. of Pharm. and exp. Ther., *6*, 413 (1915). — **12**) O. TUNMANN, Pharm. Zentr.Halle, *53*, 1175 (1912). — **13**) J. SPRINZ, Ber. chem. Ges., *34*, 775 (1901). — **14**) W. BRÄUTIGAM, Pharm.-Ztg., *44*, 638 (1899). — **15**) O. LEPPIG, Dissert. Dorpat 1882. — **16**) H. V. ARNY, Just (1897), II, 114. — **17**) F. v. MUELLER u. L. RUMMEL, Ztsch. österr. Apoth.Ver., *16*, 489 (1878). — **18**) KAHLER u. ALMS, Berzelius Jahresber., *11*, 290 (1832). ALMS, Ebenda, *12*, 257 (1833). — **19**) E. HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., *100*, 804.

noch in anderen Artemisia-Arten aus der Verwandtschaft der Art. Cina und maritima vorkommen (**1**). Santoninhaltige Lösungen mit schwach eisenhaltiger Schwefelsäure erwärmt, geben Violettfärbung: NEUMANN, BETTINK (**2**). THAETER (**3**), welcher Santonin[1] in den Blütenköpfchen der Art. maritima nachwies, fand als charakteristische Farbenreaktion eine Purpurfärbung beim Erwärmen einer Mischung von alkoholischer Santonin- und alkoholischer Furfurollösung mit Schwefelsäure. Santonin erhält man durch Auskochen des Materiales mit Kalkwasser, aus Art. Cina zu 1,5 bis 2,3 %. Es ist wahrscheinlich im Gewebe der Hüllkelchblätter lokalisiert (**4**). Um die Chemie des Santonins haben sich besonders italienische Chemiker: CANNIZARO und Mitarbeiter, SESTINI, FRANCESCONI und andere, große Verdienste erworben (**5**). Monographisch hat WEDEKIND (**6**) die Santoninchemie dargestellt. Santonin $C_{15}H_{18}O_3$, dessen Krystalle sich im Sonnenlichte rasch gelb färben (**7**), ist nach CANNIZZARO das Lacton der Santoninsäure. Die Wirkung des Lichtes beruht auf Überführung in die isomere Photosantonsäure. Mit Natriumamalgam reduziert gibt Santonsäure die Hydrosantonsäure, $C_{15}H_{22}O_4$. Durch Erhitzen mit JH und rotem Phosphor erhält man die einbasische santonige Säure $C_{15}H_{20}O_3$. Letztere liefert, mit Baryt behandelt, Dimethylnaphthol. CANNIZZARO gab dem Santonin die folgende Konstitution:

CH_3 H_2
H_2 — H — O
O — H · CH >CO
CH_3 H_2 CH_3

Demnach wäre Santonin als Naphthalinderivat aufzufassen. KLEIN (**8**) versuchte die Bildung des Naphthalinringes als sekundäre Reaktion zu deuten und leitete das Santonin von einem sesquiterpenartigen Kohlenwasserstoff ab. Gegen die CANNIZZAROsche Formel sind in neuerer Zeit

---

1) Santoninfreie „flores cinae“: G. HEYL u. O. TUNMANN, Apoth.-Ztg., *28*, 248 (1913). — **2**) A. NEUMANN, Dissert. Dorpat 1883. H. WEFERS-BETTINK, Chem. Zentr. (1895), I. 509. F. BERTOLO, Gazz. chim. ital., *29*, II, 102 (1899). — **3**) K. THAETER, Arch. Pharm., *235*, 401 (1897); *237*, 626. Reaktionen: C. REICHARD, Pharm.-Ztg., *52*, 88 (1907). Bestimmung: J. KATZ, Arch. Pharm., *237*, 245 (1899). WELMANS, Pharm.-Ztg., *43*, 908 (1898). — **4**) Mikrochemie: H. MOLISCH, Mikrochemie d. Pfl., Jena 1913, p. 144. — **5**) F. SESTINI, Gazz. chim. ital., *5*, 21 (1875); Ber. chem. Ges., *9*, 1689 (1876). S. CANNIZZARO u. CARNELUTTI, Ebenda, *12*, 1574 (1879); *13*, 1516 (1880). CARNELUTTI u. NASINI, Ebenda, p. 2208, 2430. NASINI, Gazz. chim. ital., *13*, 120, 375 (1883). CANNIZZARO, Ber. chem. Ges., *18*, 2746 (1885); *19*, 2260 (1886). VILLAVECHIA, Ebenda, *18*, 2859 (1885). FRANCESCONI u. VENDITTI, Gazz. chim. ital., *32*, I, 281. MONTEMARTINI, Ebenda, 325 (1902). FRANCESCONI u. FERRULLI, Ebenda, *33*, I, 188 (1903). FRANCESCONI u. MAGGI, Ebenda, Bd. II, 65 (1903); Ber. chem. Ges., *36*, 2667 (1903). Oxim: L. FRANCESCONI u. G. CUSMANO, Acc. Linc. Roma (5), *17*, I, 64 (1907). G. CUSMANO, Ebenda (5), *21*, II, 796 (1912). HCl-Einwirkung: FRANCESCONI u. CUSMANO, Gazz. chim. ital., *38*, II, 101 (1908). Elektrolyse: E. PANNAIN, Acc. Linc. Rom., (5), *17*, II, 499 (1908). Bromierung: J. KLEIN, Ber. chem. Ges., *40*, 939 (1907). E. WEDEKIND, Ebenda, *41*, 359 (1908). Hydrierung: G. BARGELLINI, Acc. Linc. Roma (5), *22*, I, 443 (1913). Y. ASAHINA, Ber. chem. Ges., *46*, 1775 (1913). WIENHAUS u. OETTINGEN, Lieb. Ann., *397*, 219 (1913). WEDEKIND, Ebenda, p. 246. CUSMANO, Acc. Linc. Roma (5), *22*, I, 507 u. 711 (1913). WIENHAUS, Ber. chem. Ges., *46*, 2836 (1913). WEDEKIND, Ebenda, *48*, 891 (1915). FRANCESCONI u. GRANATA, Gazz. chim. ital., *45*, I, 167 (1915). CUSMANO, Ebenda, *48*, I, 248 (1918). — **6**) E. WEDEKIND, Die Santoningruppe (1903). WEDEKIND u. KOCH, Ber. chem. Ges., *38*, 421 (1905); Ebenda 1845; Arch. Pharm., *244*, 623 (1906). — **7**) A. PIUTTI, Acc. Linc. Roma (5), *22*, II. 192 (1913). — **8**) J. KLEIN, Arch. Pharm., *230*, 449 (1892); *231*, 213 (1893).

von ANGELI (1) Bedenken geäußert worden. Santonin gibt ein Tetrahydroderivat und enthält zwei Doppelbindungen.

Aus Artemisia maritima stellte MERCK (2) das Artemisin dar, welches nach seiner Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_4$ als Oxysantonin aufgefaßt werden könnte. Doch vermochte BERTOLO (3) daraus durch Reduktion kein Santonin darzustellen, und nach FREUND und MAI ist das aus Artemisin bei der Zinkstaubreduktion zu erhaltende Dimethylnaphthalin verschieden von dem 1,4-Dimethylnaphthalin, welches man auf demselben Wege aus dem Santonin gewinnt (4). Eine Substanz $C_{52}H_{51}O_{20}$ erhielten ADRIAN und TRILLAT (5) in gelben Krystallen aus Artemisia Absinthium als Begleiter des Absinthins. Sie gab mit $FeCl_3$ eine schwarze Fällung, mit Jodjodkali einen indigoblauen Niederschlag. Außerdem Anabsinthin $C_{18}H_{24}O_4$, krystallinisch, farblos. Arnicin, der krystallisierende Bitterstoff aus Blüten und Wurzel von Arnica montana $C_{20}H_{30}O_4$: LEBOURDAIS, WALZ (6). Seneciosäure, eine ungesättigte Säure aus Senecio Kaempferi, nach SHIMOYAMA (7) von der Zusammensetzung $C_5H_8O_2$, verschieden von Tiglin- und Angelicasäure. ASAHINA (8), der die Substanz auch in Ligularia tussilaginea auffand, stellte fest, daß es sich um β-Dimethylacrylsäure handelt. Farbstoffe der Blüten von Carthamus tinctorius sind nach SCHLIEPER, SALVÉTAT, MALIN (9) das wasserlösliche Safflorgelb $C_{24}H_{30}O_{15}$, welches in den Zellen im Zellsaft gelöst vorkommt: WIESNER (10); ferner das wasserunlösliche Carthamin, das rote Pigment des Safflors, schon von DOEBEREINER (11) als Carthaminsäure 1819 angegeben. In der Droge sind die Protoplasmareste hiervon tingiert. Nach KAMETAKA und PERKIN (12) bildet Carthamin aus Pyridin rote Krystalle von F 228° bis 230°, entspricht der Formel $C_{15}H_{24}O_{12}$, enthält keine Methoxylgruppe. Mit HNO_3 entsteht Pikrinsäure, in der Kalischmelze Paraoxybenzoesäure. Beim Kochen mit verdünnten Laugen liefert es Cumarsäure und p-Oxybenzaldehyd. Danach könnte es sich um einen chalkonartigen Körper handeln. Mit alkoholischen Basen gekocht, liefert es gelbe Salze der isomeren Xanthocarthaminsäure. Cnicin, der Bitterstoff aus dem Ätherextrakt von Cnicus benedictus, in älterer Zeit durch NATIVELLE und SCRIBE (13) untersucht, amorph, nach SCHWANDNER (14) $C_{20}H_{37}O_{10}$, soll ein Glucosid darstellen. Taraxacumbitterstoff: POLEX, SAYRE (15). In der Wurzel von Taraxacum auch das Cluytianol $C_{29}H_{46}O(OH)_4$ nachgewiesen (16).

---

1) A. ANGELI, Ber. chem. Ges., *46*, 2233 (1913). — 2) E. MERCK, Chem. Zentr. (1895), I, 436. — 3) P. BERTOLO, Chem. Zentr. (1901), II, 937; (1902), II, 369. BERTOLO u. G. RANFALDI, Gazz. chim. ital., *35*, 235 (1905); Ebenda, *41*, I, 705 (1911). Ferner über Oxydation: E. RIMINI, Acc. Linc. Rom. (5), *17*, II, 590 (1908). Hydrierung: RIMINI u. JONA, Rend. Soc. Chim. Ital. (2), *5*, 52 (1912); Acc. Linc. Rom. (5), *22*, II, 28 u. 71 (1913). — 4) M. FREUND u. L. MAI, Chem.-Ztg. (1898), p. 203; Ber. chem. Ges., *34*, 3717 (1901). — 5) ADRIAN u. A. TRILLAT, Compt. rend., *127*, 874 (1898); *128*, 115 (1899). — 6) LEBOURDAIS, Ann. Chim. et Phys. (3), *24*, 63. WALZ, Neu. Jahrb. Pharm., *13*, 175; *15*, 329. — 7) Y. SHIMOYAMA, Pharm.-Ztg. (1893), p. 68. — 8) Y. ASAHINA, Arch. Pharm., *251*, 355 (1913). — 9) A. SCHLIEPER, Lieb. Ann., *58*, 357 (1846). SALVÉTAT, Ann. Chim. et Phys. (3), *25*, 337 (1849). MALIN, Lieb. Ann., *136*, 115 (1865). — 10) J. WIESNER, Rohstoffe d. Pfl.reich., 2. Aufl., II, 684 (1903). — 11) DOEBEREINER, Schweigg. Journ., *26*, 266 (1819). — 12) T. KAMETAKA u. A. G. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *97*, 1415 (1910). — 13) F. SCRIBE, Compt. rend., *15*, 802 (1842); Journ. prakt. Chem., *29*, 191 (1843). In Centaurea nigra nach KEEGAN, Bot. Zentr., *96*, 575 (1904). — 14) C. SCHWANDNER, Beihefte bot. Zentr. (1894), p. 527. — 15) POLEX, Berzelius Jahresber., *20*, 446 (1841). L. E. SAYRE, Amer. Journ. Pharm. (1895), p. 465. — 16) POWER u. H. BROWNING jun., Journ. Chem. Soc., *101*, 2411 (1912).

Als Phytomelan bezeichnete DAFERT (1) die der kohleartigen Masse in Fruchtschalen vieler Compositen zugrundeliegende Substanz, welche nur durch siedende Chromschwefelsäure zerstört wird, 70—76% Kohlenstoff enthält und durch JH-Behandlung ihre dunkle Farbe verliert. Hiervon wurde bei Helianthus annuus 1,4%, Tagetes patula 3,2%, Tag. erecta 2,8%, Ageratum mexicanum 3,8%, Dahlia variabilis 3,2%, Zinnia elegans 0,7%, Guizotia abyssinica 2,0%, Coreopsis Drummondi 1,9%, Carthamus tinctoria 6,9% gewonnen. DAFERT vermutet, daß diese Massen durch Umsatz der Zellwandkohlenhydrate entstehen. HANAUSEK (2), der Phytomelan bei 98 unter 278 untersuchten Compositengattungen in der Fruchtschale nachwies, nimmt an, daß es sich um eine Umwandlung der Zellhaut-Mittellamelle handelt. Derselbe Autor (3) wies ferner darauf hin, daß ähnliche Stoffe in der Wurzel von Perezia und von Rudbeckia (Echinacea) angustifolia vorkommen, wozu nach GRIEBEL (4) auch das Rhizom von Inula Helenium kommt. Nach SENFT (5) ist der letzterwähnte Fall jedoch wahrscheinlich auf pathologische Erscheinungen zurückzuführen. Über die phytomelanartigen Farbstoffe im Kernholz von Diospyros vgl. Bd. I, S. 694 (6).

Anhang. Hochzusammengesetzte Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe werden fast bei jeder Pflanzenanalyse in geringer Menge gefunden, ohne daß es genauer bekannt wäre, woher dieselben stammen. Es ist jedenfalls fraglich, ob immer nur die Cuticula der Epidermis solche Stoffe aus ihrem Wachsüberzuge liefert. Vorkommnisse, die in der Literatur aufgezeichnet sind, betreffen nach KLOBB und FANDRE (7) Paraffine mit 16, 26 und 35 Kohlenstoffatomen bei Linaria, Heptakosan $C_{27}H_{56}$ und Hentriakontan $C_{31}H_{64}$ in den Blüten von Trifolium pratense nach POWER und SALWAY (8), Triakontan $C_{30}H_{62}$ in Euphorbia pilulifera nach POWER und BROWNING (9), Triakontan in den Blüten von Matricaria Chamomilla (10), Triakontan und Hentriakontan in Oenanthe crocata nach TUTIN (11), Hentriakontan in der Wurzel von Ipomoea orizabensis (12) und in Hopfen (13). Am häufigsten wurde Pentatriakontan angegeben, so in Aethusa Cynapium (14), Blätter von Olea europaea (15), Wurzel von Phaseolus vulgaris (16).

Das Vorkommen aliphatischer Alkohole, Aldehyde, Fettsäuren wird an anderen Stellen berührt. NICLOUX (17) fand in Hederablättern pro Kilogramm 0,368 g, bei Evonymus 0,45 und 0,26 g Methylalkohol und keinen Formaldehyd. Zum Nachweise des Methylalkohols wird nach

---

1) F. W. DAFERT u. R. MIKLAUZ, Denkschr. Wien. Ak., *87*, 143 (1911); Anzeig. Kaiserl. Ak. Wien, *48*, 72 (1911). — 2) T. E. HANAUSEK, Ebenda, *47*, 388 (1910); Ber. bot. Ges., *29*, 13 u. 558 (1911); Pharm. Post, *46*, 937 (1913); Verh. Naturf. Ges. (1913), II, *1*, 642. — 3) HANAUSEK, Ber. bot. Ges., *29*, 558 (1911). — 4) C. GRIEBEL, Ztsch. Unters. Nahr. u. Gen.mittel, *25*, 555 (1913). HANAUSEK, Arch. Chem. u. Mikr., *5*, 1 (1913). — 5) E. SENFT, Pharm. Post, *47*, 207 (1914). — 6) Ferner BUSCH, Dissert. Erlangen 1913. — 7) T. KLOBB u. A. FANDRE, Bull. Soc. Chim. (3), *35*, 1210 (1906). — 8) FR. B. POWER u. A. H. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *97*, 231 (1910). — 9) FR. B. POWER u. H. BROWNING jun., Pharm. Journ. (4), *36*, 506 (1913). — 10) Dieselben, Journ. Chem. Soc., *105*, 2280 (1914). — 11) FR. TUTIN, Pharm. Journ., *33*, 296 (1911). — 12) FR. B. POWER u. H. ROGERSON, Journ. Chem. Soc., *101*, 1 (1912). — 13) FR. B. POWER, TUTIN u. ROGERSON, Ebenda, *103*, 1267 (1913). — 14) POWER u. TUTIN, Journ. Amer. Chem. Soc., *27*, 1461 (1905). — 15) POWER u. TUTIN, Journ. Chem. Soc., *93*, 891 (1908). — 16) POWER u. SALWAY, Pharm. Journ. (4), *36*, 550 (1913). Darstellung von Hexatriakontan: A. OSKERK, Journ. russ. phys.chem. Ges., *46*, 416 (1914). — 17) M. NICLOUX, Bull. Soc. Chim., *13*, 939 (1913).

MANZOFF (1) unter Zusatz von $AgNO_2$ langsam destilliert, dem Destillate Ammoniak und etwas Vanillin zugefügt; beim Erwärmen färbt sich die Probe rot. Die Reaktion beruht auf der Bildung von Nitromethan. Es wurde in den Kapiteln über Kohlensäureassimilation dargelegt, daß nach CURTIUS und FRANZEN (2) der α-β-Hexylenaldehyd in Blättern vorkommt, ferner Hexylensäure und höhere Homologe, Ameisensäure, Essigsäure, von Alkoholen Butylenalkohol, Pentylenalkohol, Hexylenalkohol und ein Alkohol $C_8H_{14}O$ sowie höhere Alkohole. Die flüchtigen Bestandteile der Blätter von Carpinus Betulus waren: α-β-Hexylenaldehyd, Butyraldehyd, Valeraldehyd, höhere, mindestens noch Nonylenaldehyd, ferner Butenol, Pentanol und Hexanol, das wahrscheinlich mit dem aus Teeblättern identisch ist. Octylsäure geben POWER und BROWNING jun. aus den Blüten von Matricaria Chamomilla an. Es ist nicht bekannt, in welchem Zusammenhange diese Produkte mit dem Stoffwechsel stehen.

Furanderivate. Dieselben werden in Zukunft wohl eine gesonderte Darstellung verlangen, indem immer mehr Vorkommnisse aus dieser Gruppe als pflanzliche Stoffwechselprodukte bekannt werden. Es ist wohl ausgeschlossen, daß es sich in allen diesen Fällen um sekundär bei der Präparation aus Pentosen, Glucuron usw. entstandene Körper handelt.

Furfurol selbst fanden POWER und SALWAY (3) in den Blüten von Trifolium pratense. β-Furanmonocarbonsäure $C_5H_4O_3$ ist bekannt aus der Rinde von Evonymus atropurpurea (4) und aus der Wurzel von Phaseolus multiflorus (5). Das Holz von Gmelina Leichhardtii, Verbenaceae, enthält nach SMITH (6) einen Stoff $C_{12}H_{14}O_4$, das Gmelinol, F 62°—63°, optisch aktiv. Derselbe ist als Dimethoxyphenyl-$\beta\beta'$-Oxyfurfuran aufgefaßt worden mit der Konstitution:

```
                     HC — CH — H
                      .          \
       C ——————————— C == CH     > O
      / \             .
    HC   CH          OH
    ||   |
    HC   C·OCH3
      \ //
       C·OCH3
```

Es ist darauf hinzuweisen, daß das Cantharidin als hydriertes Furanderivat aufzufassen ist. Möglicherweise werden auch pflanzliche physiologisch ähnliche wirksame Körper, wie Anemonin, Cardol, sich dieser Gruppe anreihen lassen.

Das Ipuranol, der von POWER und ROGERSON (7) zuerst in Jalapenharz aufgefundene Alkohol $C_{21}H_{32}O_2(OH)_2$, linksdrehend, farblose Nadeln von F 222—225°, verhält sich ähnlich wie Phytosterine und scheint in eine ganze Gruppe ähnlicher Körper zu gehören, die zweckmäßig in der Nähe der Sterine ihren Platz finden dürften. Dahin gehört der von POWER und ROGERSON (8) direkt als Ipuranol bezeichnete Stoff aus Ornithogalum

---

1) CH. D. MANZOFF, Ztsch. Unters. Nahr. u. Gen.mittel, *27*, 469 (1914). — 2) Vgl. F. FRANZEN, Chem.-Ztg., *37*, 1167 (1913). CURTIUS u. FRANZEN, Lieb. Ann., *204*, 93 (1914). Sitz.ber. Heidelberg. Ak. 1918, Abh. 4. — 3) FR. B. POWER u. A. H. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *97*, 231 (1910). — 4) H. ROGERSON, Ebenda, *101*, 1040 (1912). — 5) POWER u. SALWAY, Pharm. Journ. (4), *36*, 550 (1913). — 6) H. G. SMITH, Chem. News, *108*, 169 (1913). — 7) POWER u. ROGERSON, Pharm. Journ. (4), *29*, 7 (1909); Journ. Chem. Soc., *101*, 1 (1912); Ebenda, p. 398. — 8) POWER u. ROGERSON, Pharm. Journ. (4), *30*, 216 (1910).

thyrsoides; in Withania somnifera (**1**): hier außerdem Withaniol $C_{25}H_{34}O_5$, F 285°; aus Blättern und Stengeln Withansäure $C_{30}H_{46}O_8$, einbasisch; Somnirol $C_{32}H_{44}O_7$; Somnitol $C_{33}H_{46}O_7$, $2H_2O$, F 250°; das Cucurbitol aus den Samen der Wassermelone, Citrullus vulgaris $C_{24}H_{40}O_4$ (**2**), Grindenol aus Grindelia robusta, Evonymol $C_{21}H_{30}O_4$ aus der Rinde von Evonymus atropurpurea (**3**), das Cluytianol $C_{29}H_{46}O(OH)_4$ nach TUTIN und CLEWER (**4**) in der Euphorbiacee Cluytia similis, F 300—305°, hier außerdem Cluytylalkohol $C_{28}H_{58}O$, verestert an Cluytinsäure $C_{21}H_{42}O_2$. POWER, TUTIN und ROGERSON (**5**) gaben die letztgenannte Säure auch für Hopfen an; im letzteren noch zwei Phenole: Humulol $C_{17}H_{18}O_4$, gelbe Krystalle F 196°, mit KOH Paraoxybenzaldehyd und eine Säure $C_{15}H_{14}O_4$ liefernd, und Xanthohumol $C_{13}H_{14}O_3$, gelbe Krystalle, F 169,5°. Der bittere Geschmack des Hopfens beruht auf mehreren amorphen Stoffen.

Neunundsechzigstes Kapitel: **Die stickstofffreien Endprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels idioblastärer Entstehung.**

§ 1.

Die Secret erzeugenden Idioblasten und die Secretbildung.

Die verschiedenen stickstofffreien aromatischen Endprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels, welche in besonderen Zellen oder Hohlräumen auftreten, werden häufig als „Excrete“ im physiologischen Sinne (**6**) tatsächlich fortdauernd nach außen entleert, indem flüchtige Stoffe rasch verdampfen, Flüssigkeiten langsam verdunsten, oder, sich an der Oberfläche ansammelnd, allmählich abfließen, wie es bei den Hautdrüsen geschieht. Sodann kann durch physiologische Entleerungsvorgänge der Inhalt von Secretbehältern, die in Gewebe eingeschlossen sind, nach außen abgegeben werden und endlich auch durch Wundflächen Excretion stattfinden. In der Regel bleiben aber die in Idioblasten und Secreträumen im Innern der Gewebe gebildeter Stoffe zeitlebens als „Secrete“ im engeren Sinne in der Pflanze unbenutzt im Stoffwechsel liegen und werden nie nach außen hin abgegeben.

Die Hautdrüsen bestehen meist aus den angeschwollenen Endzellen verschieden geformter Haare, oder aus einer sezernierenden Zellgruppe schild- oder schirmförmig oder becherförmig gebauter Trichome. „Drüsenflächen“, bestehend aus Gruppen nebeneinander liegender Epidermiszellen oder aus größeren sezernierenden Epidermisflächen (Viscaria) sind seltenere Vorkommnisse. Das Secret sammelt sich unter der Cuticula der dasselbe produzierenden Zellen an, hebt dieselbe ab und wird durch Sprengung der Cuticula nach außen entleert. Ledum und andere Ericaceen bilden Beispiele sogenannter „Zwischenwanddrüsen“, bei denen das Secret zwischen die

---

1) POWER u. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *99*, 490 (1911). — **2**) Dieselben, Journ. Amer. Chem. Soc., *32*, 360 (1910). — **3**) H. ROGERSON, Journ. Chem. Soc., *101*, 1040 (1912). — **4**) FR. TUTIN u. H. W. CLEWER, Ebenda, p. 2221. — **5**) POWER, TUTIN u. ROGERSON, Ebenda, *103*, 1267 (1913). Hopfenbittersäuren: LÜERS u. BAUMANN, Koll. Ztsch., *26*, 202 (1920). — **6**) Zum Begriffe der Secretion und der Secrete vgl. BIEDERMANN, Pflüg. Arch., *167*, 1 (1917).

Zellen mehrzelliger Hautdrüsen entleert wird. Die subcuticuläre Entstehung des Hautdrüsensecretes wurde auch durch die letzten einschlägigen Untersuchungen von TUNMANN (1) wieder bestätigt. Die Produktion des Secretes erfolgt oft so reichlich, daß die ganze Oberfläche der Organe davon überdeckt wird, so bei den Knospen, wo die „Colleteren" HANSTEINS (2) als Excretionsorgane fungieren. Auch bei den „lackierten Blättern" einer Reihe von Xerophyten [VOLKENS (3)] wird das Secret entweder durch Drüsengruppen der Blätter produziert, oder es stammt von Nebenblattorganen (4), oder ist endogenen Ursprunges.

Als „innere Secretbehälter" mag man den Hautdrüsen die Gruppen der Secretzellen (Secretschläuche) und der Secreträume gegenüberstellen. Wie DE BARY bemerkt, steht die Ausbildung der inneren Secretbehälter mit der Ausbildung von Hautdrüsen in gewisser Korrelation, indem an Hautdrüsen reiche Pflanzen innere Secretbehälter nicht zu besitzen pflegen und umgekehrt. Ähnliche Korrelationen kennt man beim Vorkommen von Milchröhren und inneren Secretbehältern.

Secretzellen, dauernd als Secretionsorgane fungierende Idioblasten, enthalten im Jugendzustande Cytoplasma und Zellkern, im älteren Zustande aber nur Secrettropfen. Sie sind bei Zingiberaceen, Araceen, Piper kugelige Zellen, die sich von den Grundgewebszellen nur durch ihren eigentümlichen Inhalt unterscheiden. Die Öltropfen in den Secretzellen von Valeriana sah UNGER (5) von einem dünnen Häutchen umgeben. Die Ölzellen können vereinzelt oder in kleinere Gruppen gestellt, vorkommen. Längsreihen von sezernierenden Zellen, die durch partielle Querwandperforation miteinander in Kommunikation treten, oder durch Wände geschieden bleiben, sind nicht selten. Alle möglichen Organe können solche Idioblasten ausbilden, selbst das Nährgewebe der Samen, wie bei Gossypium. Merkwürdige Fälle sind die „inneren Drüsenhaare" im Grundgewebe der Farnrhizome; gleichartige Drüsen sitzen übrigens vereinzelt auch auf der Oberfläche des Rhizoms (6). Mitunter wird das Secret in Gewebselemente entleert, die mit der Secretion nichts zu tun haben, z. B. in Gefäße bei Rheum: KONINGSBERGER (7).

Die Secreträume wurden früher nach ihrer angeblichen Genese in „schizogene" und „lysigene" Secreträume eingeteilt, je nachdem sie durch Auseinanderweichen von Zellen, d. h. als Intercellularräume entstanden seien, oder durch Zugrundegehen von secretorischen Zellen als Gewebslücken aufgetreten sind. Besonders durch die eingehenden Studien von TSCHIRCH und dessen Schülern ist aber gezeigt worden, daß alle Secreträume in den ersten Entwicklungsstadien „schizogen" sind, und als Zwischenzellräume auftreten, während in älteren Lebensstadien der Hohlraum sich allmählich auf Kosten der auskleidenden Zellen, die kollabieren und ganz resorbiert werden, vergrößert, also „lysigen" wird. Die Secreträume sind, wie bei den Rutaceen typisch, kugelige Hohlräume, oder wie bei Coniferen, Araliaceen, Umbelliferen u. a. langgestreckte cylindrische Kanäle. Die Genese der Rutaceendrüsen wurde wesentlich schon von FRANK (8) richtig

---

1) O. TUNMANN, Ber. pharm. Ges., *18*, 491 (1908). Über die Sekretdrüsen: Dissert. Bern, Leipzig 1900; Apoth.-Ztg., *28*, 771 (1913). Hautdrüsen von Haplopappus: Gehes Handelsber., 1914, p. 171. — 2) Hierzu P. THEORIN, Just (1878), I, 34. — 3) G. VOLKENS, Ber. bot. Ges., *8*, 120 (1890). ARCANGELI, Just (1893), I, 316. — 4) Vgl. K. KRAUSE, Ber. bot. Ges., *27*, 446 (1909). — 5) W. UNGER, Apoth.-Ztg., *27*, 1021 (1912). — 6) Vgl. K. LHOTÁK, Bot. Zentr., *123*, 209 (1912). — 7) J. C. KONINGSBERGER, Bot. Ztg. (1893), I, p. 85. — 8) A. B. FRANK, Beiträge z. Pfl.physiologie (1868).

gedeutet; in neuerer Zeit hat SIECK (1) in sehr gründlicher Weise den Entstehungsmodus derselben untersucht und in dem angedeuteten Sinne einheitlich aufgefaßt. Höchst beachtenswert sind die Feststellungen HABERLANDTS (2) über die Möglichkeit, wie auf physiologischem Wege das Secret aus den Ruta-Drüsen durch Auseinanderweichen der Epidermiszellen nach außen entleert werden kann. Über die „oblito-schizogenen" Secreträume der Myrtaceen hat LUTZ (3) aus TSCHIRCHS Laboratorium berichtet; auch diese Vorkommnisse hatte FRANK bereits richtig aufgefaßt. Die Verhältnisse der Secretbehälter bei Cinnamomum Camphora hat SHIRASAWA (4) näher dargelegt; hier besteht die Besonderheit, daß Secretbestandteile, nämlich der Campher, sekundär durch Sublimation in Spalten des Holzkörpers eindringen und sich dort in größeren Massen krystallinisch ansammeln. Von den Secretkanälen wurden jene der Umbelliferen durch LANGE (5) entwicklungsgeschichtlich untersucht; sie entstehen durch Auseinanderweichen von vier aus einer „Initiale" hervorgegangenen Zellen. Für die Secretgänge der Compositen sind die Angaben von TRIEBEL (6) zu vergleichen. Für die Coniferenharzgänge haben FRANK und N. J. C. MÜLLER (7) die ältere Ansicht vom lysigenen Entstehungsmodus widerlegt. Von neueren Untersuchungen seien besonders jene von MAYR (8) namhaft gemacht. Bei Gingko biloba hat TUNMANN (9) die Verhältnisse geprüft. Die Erweiterung der erwähnten schizogen angelegten Secreträume erfolgt in der Regel durch Wachstum und durch Obliteration der sezernierenden Zellen, nach TSCHIRCH aber auch durch Auflösung von Zellgewebe, wie in den Harzgallen mancher Coniferen nach NOTTBERG (10). Das letztere dürfte ferner bei den sehr weiten Secretgängen im Stamme von Copaifera der Fall sein: GUIGNARD (11). Das Harzsystem der Coniferen bildet kein kontinuierliches Kanalnetz. Vielmehr entstehen im Wundgewebe selbständige Harzgänge (12). Bei der Produktion der ätherischen Öle in Blumenblättern kann man, nach den Ergebnissen von MESNARD (13) zu urteilen, kaum von idioblastärer Secreterzeugung sprechen, indem nicht nur alle Epidermiszellen, sondern auch Mesophyllzellen sich an der Secretion beteiligen, allerdings vor allem die ersteren. Nach TSCHIRCH (14) scheinen im Irisrhizom analoge diffuse Secretionsvorgänge bei der Produktion des ätherischen Öles im Spiel zu sein.

Bei der Besprechung der Vorgänge der Secretbildung seien Secretzellen und Secreträume samt Hautdrüsen aus formalen Gründen gesondert betrachtet. Die Secretbildung in Ölzellen ist nicht häufig untersucht worden. Meist wird angenommen, daß im Cytoplasma Secretvacuolen

---

1) W. SIECK, Jahrb. wiss. Bot., *27*, 197 (1895). Dort weitere Literatur. — 2) G. HABERLANDT, Sitz.ber. Wien. Ak., *107*, I, 1221 (1898); für Eucalyptus. O. PORSCH, Österr. bot. Ztsch. (1903), p. 265. — 3) G. LUTZ, Bot. Zentr., *64*, 145 (1895). — 4) H. SHIRASAWA, Bull. Coll. Agr. Tokyo, *5*, 373 (1903). — 5) J. LANGE, Bot. Zentr. (1884), Nr. 30, p. 103. FINSELBACH, Arch. Pharm., *228*, 493 (1890). Für Ferula: O. TUNMANN, Ber. bot. Ges., *30*, 245 (1912). Auch PERROT u. MOREL, Bull. Soc. Bot. d. France, *60*, 99 (1913). — 6) R. TRIEBEL, Nov. Act. Leopoldin., *50*, Nr. 7 (1885). Dipterocarpaceae: P. GUÉRIN, Compt. rend., *140*, 520 (1905); *142*, 102 (1906); Bull. Soc. Bot., *53*, 443 (1905). Gesneraceae: FR. WONISCH, Österr. bot. Ztsch., *59*, 209 (1909). — 7) N. J. C. MÜLLER, Jahrb. wiss. Bot., *5*, 385 (1867). — 8) H. MAYR, Das Harz der Nadelhölzer (1894), p. 12. TSCHIRCH, Die Harze, 2. Aufl. (1906). Über die Endigungen der Harzgänge in den Blättern: ZOLLIKOFER, Beitr. allg. Bot., *1*, 341. — 9) O. TUNMANN, Ztsch. österr. Apoth.-Ver., *43*, 701 1905). — 10) NOTTBERG, Ztsch. Pfl.krankh., *7*, H. 3. — 11) L. GUIGNARD, Compt. rend., *115*, 673 (1892). — 12) Vgl. S. KIRSCH, Proc. Roy. Soc. Canada (3), *5*, 43 (1911). — 13) E. MESNARD, Compt. rend., *115*, 892; *116*, 526 (1892). — 14) TSCHIRCH, Die Harze (1906). Schleimgänge der Piperaceen: PH. VAN TIEGHEM, Ann. Sci. Nat. (9), *7*, 117 (1908). Sekretbehälter bei Matricaria: A. JAMA, Apoth.-Ztg., *24*, 585 (1909)

auftreten, welche an Zahl und Größe zunehmen, während Cytoplasma und Zellkern regressiven Veränderungen unterliegen, bis in den Endstadien des Prozesses in der fertigen Ölzelle nur große Secrettropfen enthalten sind. BERTHOLD (1) fand, daß die Öltropfen in einer aus einer äußerst zarten Cellulosehaut gebildeten beutelförmigen Aussackung der Zellmembran zuerst auftreten, wodurch die Öltropfen zunächst kurz gestielt erscheinen. Neuere Untersuchungen von RUD. MÜLLER aus HABERLANDTS Institut (2) haben wichtige Punkte dieser Auffassung bestätigt. Hiernach scheinen die im Cytoplasma auftretenden Secrettropfen im Laufe der Entwicklung der Zelle zu verschmelzen und durch eine feine Hülle abgegrenzt zu werden. An einer Stelle der Zellwand, wo sich eine der primären kleinen Vacuolen anlegt, soll eine ringförmige Zellhautverdickung, der „Napf", entstehen, an die sich der „Beutel", die Hülle des späteren großen Öltropfens, ansetzt. Diese Schilderung weicht völlig ab von den durch TSCHIRCH und BIERMANN (3) vertretenen Auffassungen, wonach eine an der Grenze von Hyaloplasma und Zellhaut gelegene schleimige Membranschichte, die „resinogene Schichte", als Ort der Entstehung für die Öltropfen zu betrachten sei. Diese resinogene Schichte ist nach TSCHIRCH in Wasser quellbar und durch Jodgrün zu färben. Sie geht nach TSCHIRCH aus einer Verschmelzung des Plasmas mit den inneren Zellhautschichten hervor. Während in ihr zahlreiche Öltropfen erscheinen, nimmt sie an Mächtigkeit immer mehr zu, während das Cytoplasma samt Zellkern zugrunde geht. Endlich tritt das Öl in den mittleren Hohlraum der Zelle aus und füllt das Zellumen. Auf die wichtige Frage nach der Bedeutung der sichergestellten Vacuolenhaut geht TSCHICH nicht näher ein. In den Ölzellen der Lebermoose scheinen nach neueren Untersuchungen von RIVETT (4) und älteren Angaben die Protoplasten ein Plasmanetzwerk zu bilden, in dessen Maschen die Secretvacuolen liegen.

In den Harzgängen der Coniferen und in anderen Secreträumen sah wohl MEYEN (5) zuerst das Secret als Produkt der Wandzellen an. Spätere Forscher, wie KARSTEN, WIGAND, WIESNER (6) meinten, das Secret als sekundäres Umwandlungsprodukt der Zellwände betrachten zu dürfen. Die letztere Auffassung ist wohl durch die bereits MEYEN bekannt gewesene Tatsache entstanden, daß es nicht gelingt, fertiges Secret im Innern der Epithelzellen dieser Secreträume sicher nachzuweisen. N. J. C. MÜLLER wollte allerdings, durch unzureichende Methoden getäuscht, Harztröpfchen im Inhalte der Epithelzellen gefunden haben, ja, HANSTEIN (7) glaubte gesehen zu haben, wie bei Hautdrüsen Secrettröpfchen die Zellmembran durchdringen. Vorsichtige Untersucher, wie MAYR (8), kamen aber immer wieder zu dem Ergebnis, daß innerhalb der Epithelzellen kein Secret sicherzustellen sei. Auffallend ist die Angabe HOEHNELS (9), daß bei Tsuga canadensis Carr. aus den trockenen Korkzellwänden Harz entstehe.

---

1) G. BERTHOLD, Protoplasmamechanik (1886), p. 25—26. — 2) RUD. MÜLLER, Ber. bot. Ges., *23*, 292 (1905). — 3) R. BIERMANN, Arch. Pharm., *236*, 74 (1898). TSCHIRCH, Die Harze (1906). Chemie u. Biologie der pflanzl. Sekrete, Leipzig 1908. Wiesner-Festschrift, Wien 1908, p. 1. — Mikrochemische Befunde sind zusammenfassend berichtet bei O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie, Berlin 1913, p. 221 ff. H. MOLISCH, Mikrochemie d. Pfl., Jena 1913, p. 148. — 4) RIVETT, Ann. of Bot., *32*, 207 (1918). — 5) F. MEYEN, Neues System d. Pfl.physiologie, *2*, 486 (1838). — 6) KARSTEN, Bot. Ztg. (1857). WIGAND, Ebenda (1850); Jahrb. wiss. Bot., *3*. WIESNER, Sitz.ber. Wien. Ak. (1865). Auch HANAUSEK u. MÖLLER u. a. spätere Forscher. — 7) HANSTEIN, Bot. Ztg. (1868). — 8) MAYR, Bot. Zentr., *20*, 87 (1884). Auch TSCHIRCH, ARTH. MEYER. — 9) FR. v. HOEHNEL, Bot. Ztg. (1882), p. 164.

Für Hautdrüsen ist es leicht zu beobachten, daß die Secretansammlung nicht im Zellumen, sondern unterhalb der Cuticularschichte der Zellmembran stattfindet, wodurch eine Abhebung der Cuticula erfolgt. Bei Viola soll nach HANSTEIN das Secret die Cuticula passieren. Trotz dieser Beobachtungen nimmt man meist an, daß das Secret im Protoplasma erzeugt wird und sich nach Durchtritt durch die inneren Membranschichten unterhalb der Cuticula ansammelt: BEHRENS, HABERLANDT (**1**). TSCHIRCH (**2**) kam nun zur Überzeugung, daß die Harzbildung bei Coniferen und Umbelliferen in einer gegen den Harzgang gerichteten äußeren verschleimten Partie der Zellmembranen des Epithels erfolgt, welche auch hier als „resinogene Schicht“ oder „Schleimmembran“ zu bezeichnen ist. BÉCHÉRAZ (**3**) verfolgte diese Vorgänge sodann für die Compositen, Dipterocarpaceen u. a. näher, SIECK (**4**) an den runden Secreträumen der Rutaceen: allenthalben mit den analogen Ergebnissen. Die resinogenen Membranpartien werden bei den Rutaceendrüsen kappenförmig weit vorgestülpt, werden immer ölreicher, bis sie platzen und das Öl in den Intercellularraum entleeren; Cytoplasma und Zellkern schwinden während dieser Prozesse. TSCHIRCH (**5**) läßt es übrigens dahingestellt, ob die resinogene Schicht noch zur Zellmembran zu rechnen ist oder nicht. Hier gehen also die sezernierenden Zellen regressive Veränderungen ein. Bei den Harzgängen der Coniferen usw. scheint das Epithel dauernd zu funktionieren, vielleicht, weil es mit nicht sezernierenden lebenden Zellen in ungestörtem Kontakt bleibt. Doch dürfte auch hier Ablösung und Tod von Epithelzellen vorkommen. SCHWABACH (**6**) meinte, Harztröpfchen in den Epithelzellen der Coniferenharzgänge gefunden zu haben, doch sind die von TSCHIRCH (**7**) erhobenen Einwände, daß die Tröpfchen teils durch Präparation dahin gelangt sein können, teils mit Harz überhaupt nichts zu tun haben, nicht genügend widerlegt worden. Im Anschlusse an die Forschungen TSCHIRCHS hat HÖHLKE (**8**) auch für die inneren und äußeren Drüsen der Polypodiaceen die Ansicht von der Existenz einer resinogenen Membranschicht vertreten. Hier sind bekanntlich die einzelligen, in die Intercellularen hineinragenden Drüsen [im Wurmfarnrhizom von METTENIUS und dann von SCHACHT (**9**) beschrieben] vollständig den Drüsen der Spreuschuppen gleich. Für die Hautdrüsen ist es nicht in Abrede zu stellen, daß im Innern der sezernierenden Zellen, selbst der Stielzellen, Tröpfchen auftreten, die man als Secret deuten kann; allerdings weiß man nicht, inwieweit dies mit Recht geschieht. TSCHIRCH, der auch hier eine subcuticuläre Resinogenschicht annimmt, meint sogar nachgewiesen zu haben, daß diese Tröpfchen vom subcuticulären Secret verschieden sind.

Heute ist es schwer, über die Tragweite der wichtigen Untersuchungen TSCHIRCHS (**10**) ein abschließendes Urteil zu fällen. In der

---

1) J. BEHRENS, Ber. bot. Ges., *4*, 400 (1886). G. HABERLANDT, Physiol. Pflanzenanatomie, 3. Aufl., p. 451 (1904). — **2**) TSCHIRCH, Ber. bot. Ges., *11*, 201 (1893); Jahrb. wiss. Bot., *25*, 375 (1893); Bot. Zentr., *60*, 289 (1894). — **3**) A. BÉCHÉRAZ, Arch. Pharm., *231*, 653 (1893); Bot. Zentr., *60*, 20 (1894); Mitteil. Naturf. Ges. Bern (1893), p. 74. — **4**) W. SIECK, Jahrb. wiss. Bot., *27*, 197 (1895). — **5**) TSCHIRCH, Bot. Zentr., *68*, 212 (1896). — **6**) E. SCHWABACH, Ber. bot. Ges., *17*, 291 (1899); *18*, 417 (1900). — **7**) TSCHIRCH, Die Harze (1906); Ber. bot. Ges., *19*, 25 (1901). Vgl. jedoch HELLER, Flora (1904), p. 30. — **8**) F. HÖHLKE, Beihefte Bot. Zentr., *11*, 8 (1902). — **9**) METTENIUS, Filices hort. bot. Lipsiens. (1856), p. 92. SCHACHT, Jahrb. wiss. Bot., *3*, 352 (1863). — **10**) Zusammenfassung in „Festschrift für SCHWENDENER“ (1899), p. 464. TSCHIRCH, Die Harze (1906); Chemie u. Biologie der Sekrete (1908).

Voraussetzung, daß die Membranen der sezernierenden Zellen für die Secrete nicht permeabel seien, stimme ich mit TSCHIRCH nicht überein. SCHWABACH hat übrigens experimentell gezeigt, daß sich ätherische Öle durch wasserdurchtränkte Membranen hindurchpressen lassen; man kann ferner an die Versuche von SCHMIDT (1) über den Durchtritt fetter Öle durch Membranen lebender Zellen denken. Doch sei zugegeben, daß die Entscheidung von der physikochemischen Untersuchung derartiger Filtrationen abhängt. Aber diese Frage hat keinen Bezug auf die tatsächliche Genese der Secrete und ich halte TSCHIRCHS Feststellung, daß das Secret in gewissen Membranschichten zuerst sichtbar zu werden pflegt, für sehr bedeutungsvoll. Wenn es sich auch kaum angeben läßt, wo die weitere Forschung über Secretbildung einzusetzen haben wird, wird man jetzt schon dessen eingedenk sein müssen, daß möglicherweise chemische Wirkungen, vom Protoplasma ausgehend, in allen Wandschichten entfaltet werden, daß katalytische Wirkungen mannigfacher Art im Spiele sind und daß die unbekannten Bildungsmaterialien der Secrete sowohl unter den Membransubstanzen selbst, als auch in Stoffen, die vom Cytoplasma aus in die Membran eindringen, geboten sein können. In physiologischer Hinsicht sind gewisse Beziehungen der Harz- und Gummibildung nicht zu verkennen. Beiderlei Prozesse treten variierend auf bei den trachealen Verschlüssen im Wund- und Kernholz: TSCHIRCH und WILL (2); meist handelt es sich um „Bassorin“, oft auch um Harz. Man kann nach TSCHIRCH ebensowohl eine „bassorinogene Schichte“ wie eine Resinogenschicht beobachten. Von einschlägigem Interesse sind ferner die pathologischen Harzproduktionen in den Harzzellen, die von NOTTBERG und TSCHIRCH (3) studiert wurden. Hier sind Harzgänge (bei Tsuga canadensis) nicht vorhanden; die Gallen bestehen aus pathologischem Wundparenchym, dessen Matrix das Cambium ist und welches als Tracheidalparenchym ausgebildet ist. Das Secret wird in den Parenchymzellen nach Art des Ölzellensecretes formiert, und die Resinogenschichte kleidet die Zellwand rings aus. Sind die ganzen Zellen mit Harz erfüllt, so verschwinden die Zellmembranen selbst, zunächst die sogenannte „Intercellularsubstanz“. Daß die Membranen in Harz übergehen, ist zweifelhaft; es macht nach TSCHIRCH die Resorption der Zellhäute eher den Eindruck einer sekundären Begleiterscheinung. Von physiologischem Interesse ist die Beobachtung von NOTTBERG, daß nach Verwundungen, z. B. im Holze von Abies pectinata, in der Umgebung der Wunde eine übernormale Vermehrung der Secretbehälter erfolgt, ja solche sogar an Orten angelegt werden, wo sie normal nicht anzutreffen sind. Nach TSCHIRCH dürften Toluifera und Styrax normal in der sekundären Rinde keine Secretbehälter führen. Die von MÖLLER (4) studierte Secretbildung in der Rinde von Liquidambar bietet ein sehr schönes Beispiel von einer rein pathologischen, durch Verwundungsreize veranlaßten Produktion von Secreten. Den Harzfluß der Abietineen studierten TSCHIRCH und FABER (5). Man hat nach TSCHIRCH scharf zu unterscheiden zwischen

1) R. H. SCHMIDT, Flora (1891). — 2) TSCHIRCH u. A. WILL, Arch. Pharm., *237*, 369 (1899). Die Bildung des Gummi in den Secretgängen der Sterculiaceen. L. MANGIN, Compt. rend., *125*, 725 (1897). — 3) NOTTBERG, l. c. TSCHIRCH, Die Harze (1906), p. 1184. — 4) J. MÖLLER, Ztsch. österr. Apoth.Ver. (1894), Nr. 29; (1896), p. 113. — 5) A. TSCHIRCH u. E. FABER, Arch. Pharm., *239*, 249 (1901). Über die Schwarzföhre: J. MÖLLER, Just (1878), II, 1183. TSCIRCH, Flora, *93*, 179 (1904); Arch. Pharm., *243*, 81 (1905). Harzfluß tropischer Bäume: C. J. SVENDSEN, Bot. Zentr., *101*, 451 (1906). Harzerträgnis der Kiefer nach Verwundung: Münch. Naturw. Ztsch. Forst- u. Landw., *16*, 18 (1918).

dem primären Harzfluß, welcher nicht sehr ergiebig ist und der den Harzaustritt aus normalen Kanälen darstellt, und dem eigentlichen sekundären Harzfluß, wo aus dem pathologischen Neuholze die dort in großer Zahl vorhandenen Harzkanäle Secret erzeugen, selbst in Geweben, wo sonst keine Secretbehälter vorhanden sind. Es gibt weiter Fälle, wie die Harzbildung bei Xanthorrhoea, wo es zweifelhaft ist, ob die Entstehung des Secretes in den peripheren Stammrindenzellen (**1**) zu physiologischen oder zu pathologischen Vorgängen gehört.

Aus dem Gesagten ergibt sich auch die Berechtigung des ökologischen Gesichtspunktes, Secrete unter Umständen als Wundschutzmittel anzusehen, was DE VRIES (**2**) näher ausgeführt hat.

§ 2.

Zur allgemeinen Biochemie der Secrete.

Die von den Secretzellen erzeugten Ausscheidungen fallen im allgemeinen mit den landläufigen Begriffen: „ätherisches Öl“, „Harz“, zusammen; Begriffe, die viel zu unbestimmt sind, um eine wissenschaftliche Anwendung zuzulassen. Die Secrete sind, wenigstens sofort nach der Produktion, stets Flüssigkeiten, welche oft komplizierte Gemenge verschiedener flüssiger Stoffe, in welchen zahlreiche feste Substanzen gelöst vorkommen, darstellen. Das Lösungsmittel läßt sich durch Anwendung höherer Temperatur beseitigen (ätherisches, flüchtiges Öl), worauf ein fester Rückstand verbleibt, an dessen Zusammensetzung die krystallinischen und amorphen sogenannten Harzstoffe hervorragenden Anteil nehmen. Die Quantität dieses festen Rückstandes kann sehr gering sein, wie bei vielen Hautdrüsensecreten, oder sehr bedeutend, wie im balsamartigen Inhalte der Coniferenharzgänge. Durch langsames Verdunsten der flüchtigen Stoffe kann das natürlich vorkommende Secret feste amorphe oder krystallinische Massen darstellen. Die Menge der vorhandenen festen Stoffe läßt sich kaum sicher bestimmen, weil beim Eintrocknen durch Polymerisierungs- und Oxydationsvorgänge ein Teil des Lösungsmittels in feste Substanzen übergehen kann (Verharzen ätherischer Öle). Beim ruhigen Stehen scheiden viele Secrete krystallinische Niederschläge aus: „Stearoptene“. Die flüchtigen Secretbestandteile besitzen oft intensiven Geruch. Näheres über Gewinnung ätherischer Öle enthält eine neuere Zusammenstellung von BARTELT (**3**).

Die Farbe der Secrete ist meist leicht gelb, in dicker Schicht hochgelb. Von Interesse ist der blaue Farbstoff einiger Compositenöle: „Azulen“, bei Anthemis nobilis, Matricaria, Achillea; aber auch im Asa foetida-Öle, ein leichtveränderliches Pigment (**4**). Es entsteht sicher beim Erhitzen während der Destillation durch Oxydation von Sesquiterpenen. So konnte SEMMLER (**5**) beim Erhitzen von α-Gurjunen in der Bombe diese blaue Ver-

1) Vgl. OSBORN, Trans. Roy. Soc. SthAustral., *40*, 1 (1916). Harzbildung bei Balsamorrhiza sagittata: FAUST, Bot. Gaz., *64*, 441 (1917). — **2**) H. DE VRIES, Maandblad vor Naturwet., *10*, Nr. 5 (1880). GERHARDT, Naturwiss., *8*, 41 (1920). — **3**) K. BARTELT, Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *2*, 982 (1910). Terpentingewinnung: WISLICENUS, Naturwiss. Ztsch. Forst- u. Landw., *16*, 53 (1918). — **4**) Azulenspektrum: R. HOCK, Arch. Pharm., *221*, 17 (1883). Achillea: P. ECHTERMEYER, Ebenda, *243*, 238 (1905). Patchouli-Öl: A. DE JONG, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *24*, 309 (1905). — **5**) SEMMLER u. JAKUBOWICZ, Ber. chem. Ges., *47*, 2252 (1914).

bindung erhalten. Durch Reduktion des Azulens entsteht ein tricyclisches Dihydrosesquiterpen $C_{15}H_{26}$ (**1**). Die spektroskopischen Eigenschaften von ätherischen Ölen prüfte TICHOMIROW (**2**). Sie dürften nicht ohne Wichtigkeit sein.

Das spezifische Gewicht der Secrete läßt sich wegen Stearoptenausscheidung häufig nur für einzelne Fraktionen (ätherisches Öl, Harz) gesondert bestimmen. Die Dichte der ätherischen Öle ist bei 15° 0,86—1,18, meist unter 1 (**3**). Bei den Harzen bewegen sich die Dichtezahlen zwischen 1,08 und 1,23, wie aus den Daten bei HAGER (**4**) hervorgeht. Die Löslichkeit der Secrete ist für Wasser am geringsten, in dem sich die meisten Secretstoffe gar nicht lösen, für Alkohol wechselnd, was zur Charakteristik pflanzlicher ätherischer Öle benutzbar ist, indem sich manche Öle in jedem Verhältnis mit Alkohol mischen, andere sich mehr oder weniger stark mit Alkohol trüben: HAGER, WAEBER (**5**). In Äther, Benzol usw. lösen sich die meisten Secretstoffe leicht.

In der Regel sind die Secrete oder deren Lösungen optisch aktiv, was nicht nur als praktisch wichtiger Behelf bei der Untersuchung dienen kann, sondern auch mit Vorteil bei biochemischen Arbeiten als Hilfsmittel Verwendung findet, da sich Änderungen in der Zusammensetzung der Secrete auf diesem Wege schnell nachweisen lassen. In den Secreten sind außerordentlich viele optisch aktive Substanzen des verschiedensten Drehungsvermögens enthalten. Hierzu sind u. a. Angaben von FLÜCKIGER und SYMES (**6**) zu vergleichen. Auch das refraktometrische Verhalten der Secrete beansprucht hohe Beachtung, für exaktwissenschaftliche Untersuchungen gegenwärtig wohl noch mehr als die polarimetrische Untersuchung, weil man mit sehr kleinen Substanzmengen auslangt, und auch mikroskopisch Identifizierungen oder Konstatierung von chemischen Veränderungen vornehmen kann. Tabellarische Angaben über Brechungsexponenten käuflicher ätherischer Öle finden sich bei PARRY (**7**), und in den größeren Sammelwerken über ätherische Öle.

Der Brechungsindex pflegt nicht unter 1,46 zu fallen und kann 1,5 übersteigen. PARRY gibt den kleinsten Wert für Eucalyptusöl: 1,4610 und den höchsten für Cassiaöl mit 1,6065 an.

Da in den Secreten zahlreiche ungesättigte Kohlenstoffverbindungen auftreten, so ist auch das Jodadditionsvermögen, die Jodzahl, zu berücksichtigen. Doch hat hier die HÜBLsche Methode weniger Eingang gefunden als anderwärts. Einschlägige Daten lieferten z. B. DAVIES, SANGLÉ-FERRIÈRE und CUNIASSE (**8**). Manche ätherische Öle, Terpentinöl u. a., explodieren mit Jod. Die „Methylzahl" scheint für die ätherischen Öle nach den Unter-

1) A. E. SHERNDAL, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 167 (1915); Ebenda, p. 1537. Über Azulen auch GERTZ, Bot. Notis., 1916, p. 263. — **2**) W. A. TICHOMIROW, Chem. Zentr. (1888), II, 1437. — **3**) Tabelle in Wagners Jahresber. Techn. Chem. (1887), p. 796. SYMES, Just (1879), I, 367. — **4**) H. HAGER, Pharm. Journ. (3), *10*, 287 (1879). O. SCHREINER u. DOWNER, Chem. Zentr. (1902), I, 43. — **5**) H. HAGER, Ztsch. analyt. Chem., *22*, 283 (1883). N. WAEBER, Pharm. Ztsch. Rußl., *25*, Nr. 26 (1886). — **6**) F. A. FLÜCKIGER, Arch. Pharm., *210*, 193 (1877). C. SYMES, Just (1879), I, 367. — **7**) E. J. PARRY, The Chem. and Druggist, *76*, 178 (1910); *77*, 314 (1910); The Chemistry of Essential Oils, II. Ed. London 1908. T. F. HARVEY u. J. M. WILKIE, The Chem. and Druggist, *76*, 50 (1910). G. BORNEMANN, Die flüchtigen Öle (1891), p. 82 und die Werke von GILDEMEISTER und SEMMLER. SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind., *37*, 272 (1918). Änderung des Brechungsindex und der Dichte mit der Temperatur: IRK, Pharm. Zentr.Halle, *55*, 789 u. 831 (1914). — **8**) R. H. DAVIES, Chem. Zentr. (1889), I, 757. SANGLÉ-FERRIÈRE u. L. CUNIASSE, Journ. Pharm. et Chim. (6), *17*, 169 (1903). MARCILLE, Compt. rend., *159*, 1004 (1914); Ann. des Falsif., *9*, 6 (1916). HUERRE, Journ. Pharm. et Chim. (7), *20*, 216 (1919).

suchungen von BENEDIKT und GRÜSSNER (1) Bedeutung zu haben. Ebenso die „Säurezahl" und „Esterzahl", da eine große Zahl verseifbarer Ester in Secreten vorkommt; hierüber die Arbeiten aus dem Institute von TSCHIRCH über Harze, ferner DIETERICH u. a. Autoren (2); zur „kalten Verseifung" die Angaben von HENRIQUES (3). Die „Wasserstoffzahl" von ätherischen Ölen behandelt ALBRIGHT (4).

BENEDIKT und STRACHE (5) haben Methoden zur Bestimmung der „Carbonylzahl" mit Phenylhydrazin mitgeteilt. Wichtig zur Charakterisierung ätherischer Öle ist die Menge derjenigen Bestandteile, die wasserlösliche Bisulfitverbindungen eingehen (6); ebenso die Bestimmung der Estermengen (7). Quantitative Methoden zur exakten Bestimmung der Secretmengen existieren kaum (8). Für viele Zwecke dienen in der Praxis vereinbarte Untersuchungsmethoden (9). Zum Nachweise geringer Mengen von ätherischen Ölen kann die nephelometrische Bestimmungsmethodik Anwendung finden (10).

Qualitative Erkennungsmerkmale, besonders in mikrochemischer Hinsicht, sind für die Secretstoffe im allgemeinen kaum anzugeben. Alkanna, Sudan, Osmiumsäure, werden zur Differentialdiagnose nur mit großer Vorsicht anzuwenden sein. PERROT (11) verwendete „Violet de Paris" als Reagens auf flüchtige Öle, welches den Fetten keine Färbung erteilen soll. Nach MESNARD (12) bilden ätherische Öle nach Behandlung der Schnitte mit HCl-Dämpfen Tropfen, fette Öle hingegen nicht. Silbernitrat läßt sich nach GLADDING (13) zur Trennung von Fetten und Harzen benutzen, indem harzsaures Silber in Äther löslich ist, fettsaures Silber aber nicht. Farbenreaktionen wie Phloroglucin-HCl u. a. lassen sich öfter verwenden, so für Eugenol, Anethol u. a. Phenole und Phenolsäuren (14); die Vanillin-HCl-Reaktion ist hier und da brauchbar (15). Auf Aldehyde kann man mit Fuchsin und Natriumbisulfit reagieren. Auch Schwefelreaktionen sind manchmal zu berücksichtigen usw.

Die chemische Erforschung der Secrete hat gelehrt, daß in einzelnen Fällen aliphatische Stoffe vorwiegen, wie in Ruta, Anthemis nobilis. Man kennt aus Secreten aliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Aldehyde und Säuren. Ein Teil dieser Stoffe ist merkwürdig, weil dieselben leicht in alicyclische oder in aromatische Verbindungen überzuführen sind. Es ist sodann eine große Reihe von Benzolderivaten: Phenole, Säuren, Aldehyde und Alkohole als Secretbestandteile bekannt. Eine außerordentlich wichtige Rolle spielen bei den Secreten die als

---

1) R. BENEDIKT u. A. GRÜSSNER, Chem.-Ztg., *13*, 872, 1087 (1889). — 2) TSCHIRCH, Die Harze (1906). K. DIETERICH, Ebenda u. Pharm. Zentr., *40*, Nr. 28 (1899). — 3) R. HENRIQUES, Ztsch. angew. Chem. (1897), p. 398. — 4) ALBRIGHT, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 2188 (1914). — 5) R. BENEDIKT u. R. STRACHE, Monatsh. Chem., *14*, 270 (1893). — 6) Hierzu u. a. J. DUPONT u. L. LABAUNE, Wiss. u. industr. Berichte. Roure Bertrand f. (3), *7*, 3 (1913); Chem. Zentr. (1913), II, 262. — 7) Kritisches hierzu: J. NIVIÈRE, Bull. Soc. Chim. (4), *15*, 677 (1914). Über die Vorteile der Alkoholyse gegenüber der üblichen Alkaliverseifung vgl. FOURNEAU u. CRESPO, Bull. Soc. Chim. (4), *25*, 386 (1919). — 8) Über einen hierzu gebrauchten Apparat „Tailameter": P. C. CHATTOPADHYAY, Journ. Chem. Ind. Soc., *32*, 968 (1913). — 9) Hierzu P. JEANCARD u. C. SATIE, Rev. gén. Chim. analyt. pure et appl., *14*, 313 (1912). — 10) Vgl. WOODMAN, GOOKIN u. HEATH, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 128 (1916). — 11) PERROT, Chem. Zentr. (1891), I, 1091. — 12) E. MESNARD, Compt. rend., *115*, 892 (1892). — 13) TH. S. GLADDING, Ber. chem. Ges., *15*, 965 (1882). — 14) F. CZAPEK, Ztsch. physiol. Chem., *27*, 151 (1899). — 15) J. CERDEIRAS, Pharm. Zentr.Halle, *55*, 339 (1914).

Terpene bekannten Derivate von Hydrocymolen, welche ganz vorherrschend in Secreten verbreitet sind. Viele andere Secretbestandteile sind kompliziert aufgebaute feste krystallisierende Verbindungen von Säurecharakter: Harzsäuren. Man hat von manchen angenommen, daß dieselben mit den Sterinen in gewissen chemischen Beziehungen stehen. Durch TSCHIRCH wurde nachgewiesen, daß Ester aromatischer Säuren, besonders Benzoesäure und Zimtsäure, mit alkoholartigen Harzbestandteilen, sogenannten Resinolen, bedeutenden Anteil an der Zusammensetzung von Secreten nehmen. Ein Teil solcher Resinole hat Gerbstoffartigen Charakter und wurde als Gruppe der „Resinotannole" zusammengefaßt. Die Resinolester nannte TSCHIRCH Resine. Die Harzsäuren faßt TSCHIRCH als Resinolsäuren zusammen; die indifferenten, unverseifbaren, in Alkali unlöslichen Secretstoffe nannte er Resene. So kam er für die Harze zu folgendem System (1): Resinotannol- oder Tannolharze; Resenharze, Resinolsäureharze, Resinolharze. Ferner: Aliphatoresine, Chromoresine, Enzymoresine, Glucoresine, Lactoresine und Pseudoresine, meist nach dem vorwaltenden Bestandteil so genannt.

Analysen von ätherischen Ölen wurden schon in älterer Zeit vielfach angestellt, so von SAUSSURE, DUMAS, WÖHLER, KANE (2) und anderen Chemikern. In der Regel sind die Secrete Gemische sehr sauerstoffarmer Substanzen; Kohlenwasserstoffe sind in ihnen weit verbreitet. Unter den Secretstoffen finden sich die kohlenstoffreichsten Verbindungen des Pflanzenkörpers mit 80 und mehr Prozent Kohlenstoff; insofern mag die Bildung dieser Stoffe als Teilerscheinung der physiologischen Abgabe des verarbeiteten Kohlenstoffes aufgefaßt werden. Da es sich um Übergang aliphatischer in aromatische Kohlenstoffverbindungen handelt, so ist eine beträchtliche Wärmeentwicklung, also Energieverlust, mit diesen Umwandlungen verbunden, worauf BERTHELOT und RECOURA (3) aufmerksam gemacht haben. Handelt es sich um flüchtige Hautdrüsensecrete, so geht der Kohlenstoff tatsächlich in Form von Excret ab. In anderen Fällen wird er in peripheren, zur Abstoßung bestimmten Geweben in kompendiöser Form eliminiert. Im allgemeinen werden solche kohlenstoffreiche Secrete um so massenhafter gebildet, je größer die Assimilationsintensität ist. Schattenpflanzen bilden nie so reichlich Secrete wie Sonnenpflanzen, und bekannt ist der Reichtum von flüchtigen Ölen und Harzen in der xerophytischen Mediterranflora und bei tropischen Gewächsen.

Die chemischen Vorgänge, die bei Bildung von Secreten in Frage kommen, sind, soweit sie derzeit überhaupt zur Diskussion gestellt werden können, bei der Besprechung der einzelnen Secretstoffgruppen behandelt. Allgemeines läßt sich hierüber nicht sagen. Schon in älterer Zeit wurde vielfach an einen Zusammenhang mit „Gerbstoffen" gedacht. Auch HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN (4) haben sich mit

---

1) A. TSCHIRCH, Die Harze, 2. Aufl. (1906); Pharm. Zentr.Halle, *47*, 329 (1906); Chemie u. Biologie der pflanzlichen Sekrete, Leipzig 1908. — Zusammenfassende Literatur ferner: G. COHN, Die Riechstoffe, Braunschweig 1905. TSCHIRCH, Wiesner-Festschrift, Wien 1908, p. 1. R. LEIMBACH, Ätherische Öle, in Abderhaldens biochem. Handlex., *7*, 551 (1912). Historisches z. B. in J. MOLESCHOTT, Physiol. d. Stoffwechsels, Erlangen 1851, p. 338. — 2) THÉOD. DE SAUSSURE, Schweigg. Journ., *28*, 389, 403; *29*, 165 (1820). DUMAS, Pogg. Ann., *29*, 85 (1833). BOUSSINGAULT, Chemie und ihre Bezieh. z. Landwirtsch., *1*, 217. Tabelle aller bis 1917 beschriebenen äther. Öle bei RECLAIRE, Dtsch. Parfümerie-Ztg., *3*, 138; *4*, 77 (1918). — 3) BERTHELOT u. RECOURA, Compt. rend., *105*, 141 (1887). — 4) E. HECKEL u. F. SCHLAGDENHAUFFEN, Ebenda, *114*, 1291.

dieser Eventualität befaßt. TSCHIRCH berichtet vielfach über Beobachtungen, die reichliches Vorkommen von Phloroglucin in den Secretbehältern und in deren Umgebung betreffen. Dies braucht jedoch keinen genetischen Zusammenhang zu bedeuten, wiewohl zugestanden werden mag, daß Phloroglucin als chemisches Bindeglied zahlreicher aliphatischer und aromatischer Pflanzenstoffe angesehen werden kann. Gänzlich haltlos waren frühere Vorstellungen, wie diejenigen von MER (1), über Übergang von Stärke und Cellulose in Harz; sie basierten nur auf mikroskopischen Befunden. Erwähnt sei noch die interessante chemische Beziehung, die sich mitunter zwischen gleichzeitig in demselben Secrete vorkommenden Stoffen, mit Stoffen, die diffus in der betreffenden Pflanze verbreitet sind, oder auch mit Stoffen in verwandten Pflanzenarten ergibt. Ein interessantes Beispiel gibt ferner HALL (2) von Eucalyptusarten, wo bei manchen Sektionen gleichzeitig die Gestalt der Cotyledonen und die Zusammensetzung des ätherischen Öls differiert. Zum Teil sind die chemischen Verbindungen in Secreten Reduktions- und Oxydationsstufen von bestimmten Substanzen. CIAMICIAN hat auf Beziehungen des Apigenins zum Apiol im Apiumfruchtöl aufmerksam gemacht und andere Fälle mehr. Chemisch sind dieselben einer Erklärung noch nicht zugänglich. In manchen einfacheren Fällen, wie in dem von DALIN (3) studierten Übergang von aromatischen Säuren in Phenolsäuren durch Wasserstoffperoxydeinwirkung auf deren Ammoniumsalze, ferner in der Entstehung von Aldehyden und Ketonen aus Alkoholen in ätherischen Ölen, wobei nach BROOKS (4) Oxydasen eine Rolle spielen sollen, ist der Zusammenhang relativ einfach.

Die ökologische Bedeutung der Sekretstoffe, welche großenteils in einer Zusammenstellung von DETTE (5) behandelt worden ist, kann hier nur ganz kurz berührt werden. Daß die von Blüten produzierten Riechstoffe bei Insektenbesuchen anlockende Agentien sind, wird neben der Wirkung der Blütenfarbe (Helligkeit) meist angenommen (6). PRIANISCHNIKOW (7) hat die Einflüsse geprüft, welche auf den Blütenduft verstärkend und vermindernd wirken. MESNARD (8) lenkte die Aufmerksamkeit auf den Einfluß der Beleuchtung. Zur Messung der Intensität der Riechstoffproduktion bediente sich dieser Forscher des Leuchtens von Phosphor als Reagens. Da es nach PASSY (9) gelingt, durch Behandlung der Blüten mit passend konzentriert gewählten Salzlösungen die Duftstoffe durch Osmose zu gewinnen, und man durch Ätherausschüttelung die Substanzen aus den Salzlösungen rein erhalten kann, so wäre auch diese Methode bei einschlägigen Untersuchungen in Betracht zu ziehen. Hinsichtlich der Blütensecrete sei weiter auf die Untersuchungen von REGEL, BLONDEL und DAMMER (10) verwiesen. Weil frisch geöffnete Blüten am meisten von diesen Stoffen enthalten (11) und

---

1) E. MER, Compt. rend., *104*, 525 (1887). — 2) C. HALL, Proc. Linn. Soc. N. S. Wales, *39*, 479 (1914). — 3) H. D. DAKIN u. M. D. HERTER, Journ. Biol. Chem., *3*, 419 (1907). — 4) B. T. BROOKS, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 67 (1912). — 5) C. DETTE, Flora (1893), p. 147. GERHARDT, Naturwiss., *8*, 41 (1920). — 6) Vgl. K. v. FRISCH, Verh. zool. bot. Ges. Wien, *65*, 1 (1915); *68*, (129) (1918). — 7) J. PRIANISCHNIKOW, Just (1878), I, 602. — 8) E. MESNARD, Compt. rend., *122*, 491 (1896); Rev. gén. Bot., *6*, 97 (1894); *8*, 129 (1896). — 9) J. PASSY, Compt. rend., *124*, 783 (1897). — 10) R. REGEL, Bot. Zentr., *45*, 343 (1891); Act. Hort. Petropol., *11*, 345 (1892). R. BLONDEL, Bull. Soc. Bot., *36*, 107 (1889). U. DAMMER, Just (1892), I, 453. Orchideen: J. FAHRINGER, Beihefte Bot. Zentr., *23*, I, 191 (1908). — 11) Vgl. EU. CHARABOT u. A. HÉBERT, Bull. Soc. Chim., *33*, 1121 (1905); Compt. rend., *140*, 455 (1905).

die Produktion später ausklingt, dürfte eine andauernde Duftstoffproduktion nicht stattfinden, sondern die Zellen ihre Tätigkeit bald einstellen. Bei der Erzeugung der Blütenduftstoffe spielen nach VERSCHAFFELT (1) die Epidermiszellen die Hauptrolle. Daß, wie JACQUEMIN (2) annahm, die Blütenriechstoffe in den Blättern gebildet werden, und nicht in den Blüten entstehen, halte ich nicht für zutreffend. TYNDALL (3) brachte die Produktion rasch verdunstender Secrete in geistvoller Weise mit der hierdurch bedeutend verringerten Diathermanität der umgebenden Luft in Zusammenhang. Nach dieser Hypothese wäre die Erzeugung rasch verdunstender Secrete als eine Art Wärmeschutz in trockenen heißen Klimaten anzusehen. Es haben sich jedoch nur wenige Forscher auf botanischer Seite der Ansicht angeschlossen, daß in dieser Wirkung eine hohe ökologische Bedeutung der Produktion ätherischer Öle zu erblicken sei; wie es scheint, ist diese Vorsicht berechtigt (4). Auch neuen sorgfältigen galvanometrischen Messungen von GRYNS (5) gelang es nicht, einen Zusammenhang zwischen dem Absorptionsvermögen für strahlende Wärme und der Riechkraft der in Frage kommenden Stoffe sicherzustellen. Hier sei auch der Verstäubungselektrizität der Riechstoffe gedacht, die wegen der bei Riechstoffen sehr gewöhnlichen starken Oberflächenaktivität einen beachtenswerten Faktor darstellen muß. Eine unmittelbare Beziehung zur Oberflächenspannung besteht nach BACHMAN (6) nicht. Eine ältere, in neuerer Zeit durch DIXON (7) wieder zur Geltung gebrachte Meinung stellt eine Transpirationsverminderung als Wirkung ätherischer Öle in den Vordergrund; die Versuche DIXONS lassen aber auch andere Deutungen zu, weil Transpirationshemmung durch Öldämpfe anscheinend nie ganz ohne Schädigung der Blätter zu erzielen ist. Umgekehrt soll die Oberflächenspannungsverminderung der Säfte durch ätherische Öle nach GIGLIOLI (8) eine Vermehrung der Flüssigkeitsbewegung in der Pflanze erzielen. Viele Forscher endlich, wie STAHL, DETTE und PREYER (9), halten die ätherischen Öle für wirksame Schutzmittel der Pflanzen gegen herbivore Tiere, was jedoch ebenfalls nicht ohne Widerspruch geblieben ist (10). VERSCHAFFELT insbesondere hat auf die nicht selten zu beobachtende Tatsache hingewiesen, daß bestimmte Tiere Pflanzen mit bestimmten, wenngleich toxischen Stoffen bevorzugen, und so eine Abstimmung auf bestimmte Substrate, wie bei den Pierisraupen auf senfölführende Cruciferen, bei Blattwespen an amygdalinführende Rosaceen, bei Käferlarven an Oxalsäurepflanzen erfolgt. Auch gegen pflanzliche Parasiten könnte die Wirkung ätherischer Öle als Schutzmittel in Betracht kommen, wie GERTZ (11) hinsichtlich Cuscuta geltend machte.

Wie schon lange bekannt, sind ätherische Öle starke Gifte, für höhere Pflanzen sowohl als für Bacterien und Pilze. Hinsichtlich der

---

1) E. VERSCHAFFELT, Chem. Weekbl., *5*, 441 (1908). — 2) G. JACQUEMIN, Compt. rend., *125*, 114 (1897). — 3) TYNDALL, Die Wärme (1867), p. 408. — 4) Vgl. die Literaturangaben bei DETTE, l. c. — 5) G. GRYNS, Kgl. Ak. Amsterdam, *27*, 280 (1918); Arch. Néerl. Physiol., *3*, 377 (1919). — 6) BACHMAN, Pflüg. Arch., *168*, 351 (1917). — 7) DIXON, Bot. Zentr., *76*, 137 (1898). — 8) J. GIGLIOLI, Acc. Linc. Rom. (5), *20*, II, 349 (1911). — Zur Kritik der Angaben von COSTANZO u. NEGRO über ionisierende Emanation von Kiefernadeln und anderen Pflanzenteilen: C. ACQUA, Annal. di Bot., *7*, 703 (1909). — 9) W. PREYER, Dissert. Jena 1911; Flora, *103*, 441 (1911). F. RABAK, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1242 (1911). — 10) G. HABERLANDT, Physiologische Pflanzenanatomie, 4. Aufl. E. VERSCHAFFELT, Kgl. Ak. Amsterdam (1910), p. 536. — 11) O. GERTZ, Jahrb. wiss. Bot., *56*, 123 (1915).

letzteren lieferte Bokorny (1) eine größere Reihe von Beobachtungen über Toxicität verschiedener ätherischer Öle und stellte u. a. fest, daß Terpentinöl noch in einer Konzentration von 1:50000 wirksam ist, Cymol schwächer. Über toxische Wirkungen des Camphers teilte Burgerstein (2) Einzelheiten mit. Die ältere Literatur über Schädigung von Phanerogamen durch Dämpfe ätherischer Öle findet sich in einer Arbeit von Heller (3) zitiert. Heller erbrachte den Nachweis, daß ätherische Öle durch die Gaswege in die Pflanzen eindringen, von den wasserimbibierten Zellmembranen aufgenommen werden, und in das Zellinnere gelangen. Selbst die Cuticula vermag das Eindringen der Öldämpfe nicht ganz zu verhindern. Aufnahme gelöster Harze in lebende Zellen festzustellen, gelang jedoch Heller nicht. Beachtenswert ist die Angabe, daß ölproduzierende Pflanzen gegen ihr eigenes Öl widerstandsfähiger sind als fremde Pflanzen. Die Giftwirkung der einzelnen in den Sekreten enthaltenen Substanzen nimmt nach Vandevelde (4) von den Alkoholen und Estern zu den Terpenen, Ketonen, Aldehyden und Phenolen zu. Im Tierkörper pflegen terpenartige Pflanzensecretstoffe unter geringeren Veränderungen wieder ausgeschieden zu werden. Terpenkohlenwasserstoffe werden hydroxyliert und als Terpenol-Glucuronester mit dem Harne ausgeschieden (5).

Bei der komplizierten Zusammensetzung der Drüsensecrete liegt der Gedanke nahe, daß die einzelnen Bestandteile miteinander in genetischer Beziehung stehen dürften und somit die Art der quantitativen und qualitativen Zusammensetzung in verschiedenen Entwicklungsstadien der Pflanze in bestimmter Weise verschieden ist. Das experimentelle Studium dieser Fragen haben besonders die lange fortgesetzten Untersuchungen von Charabot, Roure-Bertrand und deren Mitarbeitern gefördert (6). Durch dieselben wurde für eine Reihe von Pflanzen, die industriell wichtige Öle liefern, in den einzelnen Lebensstadien und Organen, auch nach Eingriffen, wie Beseitigung der Blütenstandanlagen, der Gehalt der Secrete an Alkoholen, Estern, Säuren, Ketonen und Aldehyden bestimmt. Allerdings scheinen die angewendeten Methoden noch einer Verbesserung fähig zu sein, und insbesondere dürfte die Charabotsche Trennungsmethode von Estern und Alkoholen mit 50% Natriumsalicylat nicht für alle Fälle genügend sichere Resultate liefern (7). Untersucht wurde die Zusammensetzung des Öles der Bergamotte während der Fruchtreife, die Blätter verschiedener Citrus-

---

1) Th. Bokorny, Kochs Jahresber. Gär.org. (1898), p. 116; Pflüg. Arch., *72*, 555 (1899). — 2) A. Burgerstein, Verhandl. zool. bot. Ges. Wien 1884. — 3) A. Heller, Flora (1904), p. 1. — 4) A. J. Vandervelde, Chem. Zentr. (1900), I, 481; (1901), II, 440. — 5) Vgl. Schmiedeberg u. Meyer, Ztsch. physiol. Chem., *3*, 422. E. Fromm u. H. Hildebrandt, Ebenda, *33*, 579. Fromm u. Clemens, Ebenda, *34*, 385. Hildebrandt, Ebenda, *36*, 441, 452; *37* (1902). — 6) Roure-Bertrande fils, Wissensch. u. industr. Ber. Grasse (2), *7*, 3 (1908). E. Charabot u. G. Laloue, Compt. rend., *147*, 144 (1908). E. Charabot u. C. L. Gatin, Le parfum chez la plante, Paris 1908. Eu. Charabot, Les principes odorants des végétaux, Encycl. Scient., Paris 1912. Charabot, Amer. Journ. Pharm., *85*, 550 (1913). Ältere Spezialuntersuchungen: Charabot u. A. Hébert, Compt. rend., *129*, 728 (1899); *130*, 257, 518, 923 (1900); Bull. Soc. Chim. (3), *23*, 189 (1900); Ann. Chim. et Phys. (7), *21*, 207 (1900); Compt. rend., *132*, 159; *133*, 390 (1901); Bull. Soc. Chim. (3), *25*, 884, 955 (1901); Compt. rend., *134*, 181 (1902); *136*, 1467, 1678 (1903); Bull. Soc. Chim. (3), *29*, 838 (1903); Compt. rend., *138*, 380 (1904). Charabot u. Laloue, Ebenda, p. 1513. Charabot u. Hébert, Ann. Chim. et Phys. (8), *1*, 362 (1904); Compt. rend., *139*, 608, 928 (1904); *140*, 667 (1905). — 7) G. Darzens u. P. Armingeat, Bull. Soc. Chim. (3), *25*, 1053 (1901).

formen, von Lavandula, Mentha piperita, Ocimum Basilicum, Verbena triphylla, Artemisia Absinthium und Pelargonium. In den ersten Entwicklungsstadien pflegen nach CHARABOT die Alkohole zu überwiegen, dann folgt Esterbildung, sodann (durch Wasserabspaltung) Bildung von Terpenen; endlich tritt in den assimilierenden Organen nach Aufhören der lebhaftesten Assimilationstätigkeit ein Stadium ein, in dem die Terpenalkohole in Aldehyde und Ketone durch Oxydation übergehen. Für Lavandula fand CHARABOT:

Äther. Öl	D_{15}	Polarisation	Säure in 1000 ccm	Ester %	Polarisation nach Verseifung	freie Alkoh. %	Gesamtalkohol %
Pflanzen vor der Blütezeit . .	0,8849	—6,32°	0,5241 g	36,6	—7,45°	21,0	49,8
Blühende Pflanzen	0,8854	—6,48°	0,4716 g	40,4	—8,35°	16,7	48,4
Abgeblühte „	0,8821	—6,50°	0,3846 g	39,75	—9,10°	18,9	50,25

Bei Mentha war das Öl zu Anfang der Vegetation mentholreich, eine kleine Menge esterifiziert, und nur wenig Menthon. Im Verlaufe der Entwicklung steigt die Mentholestermenge stetig, und es findet nur in den Blättern diese Zunahme statt; besonders zur Blütezeit ist diese Zunahme stark. Ocimum Basilicum liefert nach CHARABOT (1) vor der Blütezeit ein ziemlich lösliches, Esdragolarmes und Terpenreiches Öl; später ist das Gegenteil der Fall. Als man bei dieser Pflanze die Ausbildung der Blütenstände unterdrückte, vergrößerte sich die Produktion der Duftstoffe fast auf das Doppelte. Es ist noch fraglich, inwiefern CHARABOTS Meinung, daß in den Blüten ein Verbrauch von ätherischem Öl stattfinde, diese Erscheinung erklären kann. Zu bedenken ist, daß durch den Eingriff die Blattproduktion überhaupt gesteigert wird.

Die Wanderungstheorie führt CHARABOT (2) auch für die Secretbildung von Verbena triphylla aus. Von der Bildungsstätte in den Blättern sollen die Duftstoffe durch den Stengel in die Blütenregion wandern, wo sie verbraucht werden. Dabei findet eine oxydative Umsetzung von Geraniol und dessen Estern zu Citral statt. Bei Pelargonium nimmt der Estergehalt während des Vegetationsganges stetig zu, und hier konnte CHARABOT Wanderung der Duftstoffe nicht finden; die Blüten sind hier in der Tat geruchlos.

Die Verhältnisse an perennierenden Stauden wurden eingehend an Artemisia Absinthium studiert (3). Bis zum Blütenbeginn findet in den krautigen Teilen lebhafte Neubildung von Secret statt; die junge Wurzel enthält überhaupt noch kein ätherisches Öl. In dem späteren präfloralen Stadium ist vorwiegend in den Stengeln ätherisches Öl vorhanden, auch die Wurzel wird daran reicher. In der vorgerückten Blütezeit enthalten die Blüten schon viel ätherisches Öl, aber die Stengel dominieren noch. Während der Blüte findet in den Blättern eine neue Ansammlung von Secret statt, in der Wurzel noch viel mehr gegen den Winter zu. Im Anfange finden sich nur Spuren des ketonartigen Thujon, sonst Thujol und dessen Ester, welche als Umsatzmaterial dienen.

---

1) CHARABOT u. LALOUE, Compt. rend., *140*, 667 (1905). CHARABOT u. HÉBERT, Ebenda, *141*, 772 (1905). ROURE-BERTRAND f., Berichte (2), *5*, 6 (1907). — **2**) CHARABOT u. LALOUE, Compt. rend., *144*, 152 (1907); Bull. Soc. Chim. (4), *1*, 1032 (1907). ROURE-BERTRAND f., Berichte (2), *4*, 3 (1906). — **3**) ROURE-BERTRAND f., Berichte (2), *3* (1906). CHARABOT u. LALOUE, Compt. rend., 21. Jan. u. 25. Febr. 1907.

Gehalt an ätherischem Öl in 100 Teilen

Stadium	Wurzel		Stengel		Blätter		Blüten		Ganze Pflanze	
	frisch	trocken	frisch	trocken	frisch	trocken	frisch	trocken	frisch	trocken
I	0,000	0,000	0,013	0,055	0,151	0,632	—	—	0,075	0,302
II	0,030	0,083	0,026	0,072	0,250	1,196	0,279	1,203	0,010	0,300
III	0,050	0,118	0,018	0,038	0,199	0,569	0,126	0,304	0,081	0,192
IV	0,075	0,239	0,017	0,050	0,211	0,567	0,110	0,213	0,100	0,256

Die thujolreichen Öle sind am meisten löslich und mit dem Thujongehalt nimmt die Schwerlöslichkeit zu.

Bei Citrus Aurantium enthält das ätherische Öl aus den Blättern etwa 70% Linalool- und Geraniolester und 25—30% freie Alkohole; Limonen ist zum Vegetationsbeginn nur wenig zugegen. Bei der Blattentwicklung entstehen hier keine Ester, sondern es wird Limonen gebildet. In den Blüten findet man viel Limonen und wenig Alkohole; in den Fruchtschalen sind die genannten Alkohole fast verschwunden und Limonen stark vermehrt. Eine Wanderung der Duftstoffe hält CHARABOT bei der Mandarine für wahrscheinlich. Zuerst enthalten beim süßfrüchtigen Orangenbaum (1) die Blätter viel mehr Öl als die Stengel, absolut mehr als 12mal so viel. Im zweiten Stadium hat sich der Ölgehalt im Stengel vermindert, in den Blättern weiter vergrößert; in beiden Organen zusammen ist ein Plus festzustellen. Später vermindert sich das Öl besonders im Stengel; Citral ist mehr in den Blättern enthalten. Die Zunahme betrifft sowohl das Citral als die Estermenge. Untersuchungen von ROURE-BERTRAND (2) betreffen die Änderungen der stofflichen Zusammensetzung des ätherischen Orangenblütenöles im Mai und Herbst. Die Estermenge ist im Herbst größer, so daß der Quotient $\frac{\text{gebundene Alkohole}}{\text{freie Alkohole}}$ von 32,9:100 auf 40:100 steigt. Die Terpenester sind als Linalylacetat gerechnet. Die Esterbildung dürfte nach den Ansichten von CHARABOT und HÉBERT durch eine enzymatisch katalysierte Säurewirkung auf die Alkohole zustandekommen, denn außerhalb der Pflanze erfolgt die Esterbildung langsam. Übrigens werden die leicht esterifizierbaren Terpenalkohole auch in der Pflanze am ausgiebigsten verestert. Alle Einflüsse, die auf die Chlorophyllassimilation günstig wirken, fördern auch Bildung und Esterifizierung der Terpenalkohole. Die Förderung der Bildung ätherischer Öle in der Pflanze bei höherer Lichtintensität, der geringere Gehalt in Schattenpflanzen ist mehrfach festgestellt (3). Bei Begießen des Bodens mit Salzwasser trat bei Mentha eine deutliche Hemmung der Ausbildung von Terpenverbindungen ein. Etiolierte Pflanzen von Ocimum konsumieren nach CHARABOT und HÉBERT Terpene.

Für Bupleurum fruticosum verfolgte FRANCESCONI (4) die Umsetzungen der Duftstoffe mit ähnlichen Ergebnissen. Auch hier sind junge Blätter relativ sehr ölreich, wie auch mikrochemisch durch die Färbungen mit Sudan oder Osmiumsäure gezeigt werden konnte. Mit dem Fortschreiten der Blüte vermindert sich der Estergehalt der Blätter. Zur Blütezeit enthielten Zweige 1%, Blätter 1,3% und die Blüten 3,75% an ätherischem Öl.

---

1) EU. CHARABOT u. G. LALOUE, Compt. rend., *142*, 798; Bull. Soc. Chim., *35*, 912 (1906). Vgl. auch die Untersuchungen von S. C. HOOD. Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 709 (1916), wo die äußeren Einflüsse auf den Fortgang der Ölbildung während der Reifung der Citrusfrüchte behandelt sind. — 2) ROURE-BERTRAND fils, Berichte (3), *1*, 48 (1910). G. LALOUE, Bull. Soc. Chim. (4), *7*, 1101 u. 1107 (1910). — 3) LUBIMENKO u. NOVIKOFF, Bull. appl. Bot., *7*, 697 (1914). RABAK, U. S. Dep. Agr. Bull., Nr. 454 (1916). — 4) L. FRANCESCONI u. G. SANNA, Gazz. chim. ital., *49*, I, 395 (1911). FRANCESCONI u. SERNAGIOTTO, Acc. Linc. Rom. (5), *20*, II, 111 (1911), Ebenda, p. 190, 230.

Andere Arbeiten desselben Forschers beziehen sich auf die Verhältnisse bei Santolina Chamaecyparissus, bei Crithmum maritimum und Seseli Bocconii (1).

Analoge Schlüsse wie aus allen vorstehenden Untersuchungen, lassen sich auch aus den Versuchen an Campherbäumen ziehen, die HOOD (2) in Florida vornahm. In zwei 13jährigen Bäumen ergaben die Analysen:

	Rohcampher		Reinheit des Camphers		Reincampher	
Blätter	1,12	1,17	78	75	0,87	0,88
Zweige, letztes Wachstum	0,55	0,59	88	81	0,48	0,48
Zweige, 1jährig	0,36	0,53	76	74	0,28	0,39
Äste, $\frac{3}{4}$—$1\frac{1}{2}$zöllig	0,53	0,52	73	74	0,39	0,38
Äste, 4zöllig	0,83	0,53	70	70	0,58	0,37
Holz, 8jähr. Ast, 4 äußere Jahrringe	1,26	1,87	59	71	0,74	1,33
Holz, 8jähr. Ast, 4 innere Jahrringe	1,03	1,21	51	68	0,53	0,82
Rinde der Äste	0,56	—	90	—	0,50	—
Rinde des Stammes	0,11	—	67	—	0,07	—

Reincampher wurde aus Rohcampher durch Abschleudern des Campheröls gewonnen; das Campheröl aus dem Holz enthält viel Safrol, jenes aus den Blättern viel Terpene.

Bei Illicium verum sind nach EBERHARDT (3) die Blätter ebenso ölreich wie das Pericarp. Der reiche Gehalt an ätherischem Öl in den Blättern tritt auch bei Cinnamomum Camphora zutage (4). Nach DE JONG (5) ist bei Pogostemon Patchouli das ätherische Öl hauptsächlich in den drei ersten Blattpaaren enthalten.

Bei den Coniferen zeigt das Secret in verschiedenen Altersstadien gleichfalls verschiedene Zusammensetzung, wie man den Untersuchungen von TRÖGER und BEUTIN (6) über die Bestandteile des Kiefernadelöles entnehmen kann. Hinsichtlich der Differenzen zwischen Frühjahrs- und Herbstölen ist ferner auf die Erfahrungen von BIRKENSTOCK (7) an Rosmarinus u. a. Pflanzen hinzuweisen. Dort wird auch die Frage der Bastardierungseinflüsse berührt. Klimatische Einflüsse auf die Zusammensetzung der Öle kommen unleugbar vor. Dies und andere Fragen finden sich bei RABAK (8) erörtert. Über die Verteilung der ätherischen Öle im Blütenparenchym sowie über die Lokalisation der Secretstoffe im Zellplasma wären Angaben von MAZURKIEWICZ (9) zu vergleichen.

Erwähnt sei, daß die Wände der Secretbehälter in der Regel ein ähnliches mikrochemisches Verhalten zeigen, wie es bei verkorkten Membranen gefunden wird: ZACHARIAS (10). Es sei dahingestellt, ob diese Ähnlichkeit tatsächlich eine analoge chemische Beschaffenheit bedeutet. Doch dürften die Secreträume von Zellmembranen umgeben sein, welche für die Secretstoffe nicht permeabel sind.

---

1) FRANCESCONI, Acc. Linc. Rom. (5), *20*, II, (1911), p. 249, 255, 318, 383. — 2) HOOD, Journ. Ind. Eng. Chem., *9*, 552 (1917). — 3) PH. EBERHARDT, Compt. rend., *142*, 407 (1906). — 4) Vgl. H. W. EMERSON u. E. R. WEIDLEIN, Journ. Ind. Eng. Chem., *4*, 33 (1912). — 5) A. W. K. DE JONG, Teijssmannia (1906), Nr. 6; Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *30*, 211 (1911). — 6) J. TRÖGER u. A. BEUTIN, Arch. Pharm., *242*, 521 (1904). — 7) A. BIRCKENSTOCK, Monit. Sci. (4), *20*, I, 352 (1906). — 8) F. RABAK, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1242 (1911). — 9) WL. MAZURKIEWICZ, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., *51*, 241 (1913). — 10) ZACHARIAS, Bot. Ztg. (1879), 633.

Die im nachfolgenden zu besprechenden Stoffe sind fast ausschließlich von Phanerogamen und Gefäßkryptogamen bekannt. Von niederen Pflanzen weiß man außerordentlich wenig hinsichtlich Terpenen und physiologisch ähnlichen Stoffen, doch dürften dieselben auch hier nicht überall fehlen. Die einzige Arbeit, die sich mit einschlägigen Fragen befaßt, eine Untersuchung von KARL MÜLLER (**1**) hat man für eine Reihe von Lebermoosen gezeigt, daß hier wirklich Terpene vorkommen, die offenbar in den sogenannten „Ölkörperchen" lokalisiert sind. So enthält Mastigobryum trilobatum ein Terpen $C_{10}H_{16}$, das mit keinem der bisher bekannten übereinstimmt, außerdem ein Keton. Leioscyphus Taylori führt zwei Terpenalkohole $C_{15}H_{26}O$, Madotheca laevigata 10% eines Stoffes $C_{10}H_{18}O$, Alicularia scalaris ein Terpen $C_{15}H_{26}O$.

§ 3.

Die einzelnen in den Secreten vorkommenden Stoffe, aliphatische Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe. Das n-Heptan wurde durch THORPE (**2**) im Harzdestillate von Pinus Sabineana Dougl. entdeckt und durch VENABLE und RENARD (**3**) bestätigt. SCHORGER (**4**) fand in den Zweigen der Diggerfichte 3% des ätherischen Öls an n-Heptan. Dies ist das früher so genannte Abieten. Nach BLASDALE (**5**) ist Heptan auch aus dem Secrete von Pinus Jeffreyi Murr., nicht aber von Pin. Murrayana Balf., Abies concolor var. Lowiana, Pseudotsuga taxifolia zu erhalten. Nach SCHORGER (**6**) besteht das Öl von Pinus Jeffreyi aus 95% Heptan und 5% Citronellal. Außerhalb der Ordnung der Coniferen gab nur BACON (**7**) Heptan von den Früchten des Pittosporum resiniferum Hemsl. an. Es handelt sich um dasselbe Heptan C_7H_{16} oder $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$, welches im amerikanischen Petroleum gefunden wird. Der Entstehungsmodus dieses sicher nativen Stoffwechselproduktes ist unbekannt. Hexadecan $C_{16}H_{34}$ ist wahrscheinlich im Stearopten des Rosenöles vorhanden. Pentadecan $C_{15}H_{32}$ wies ROMBURGH (**8**) bei Kämpferia nach. Ein Paraffin $C_{20}H_{42}$ ist das Petrosilan, F 69°, aus dem Petersilienöl (**9**). Öfters wurde der Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{56}$, Heptakosan, beobachtet: bei Cyclopia genistoides (**10**), Lippia scaberrima Sond. (**11**), Tussilago Farfara L. (**12**), im Rhizom von Iris versicolor (**13**). Den Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{58}$, F 54—56°, gab nur KLOBB (**12**) für Tilia europaea und Antennaria dioica an. Das nächste Homologon $C_{29}H_{60}$, F 52—54° soll nach KLOBB in Matricaria Chamomilla vorkommen. Triakontan $C_{30}H_{62}$, wurde von KLOBB aus Linaria angegeben (**12**). Wahrscheinlich dasselbe Paraffin, F 62°, findet sich nach diesem Forscher in Arnica montana und Anthemis nobilis, dort identisch mit dem früher als Anthemol $C_{18}H_{36}$ von NAUDIN angegebenen Kohlenwasserstoff. Hentriakontan ist sporadisch in ver-

1) K. MÜLLER, Ztsch. physiol. Chem., *45*, 299 (1905). — **2**) J. E. THORPE, Lieb. Ann., *198*, 364 (1879); Ber. chem. Ges., *12*, 850 u. 2175 (1879). — **3**) F. P. VENABLE, Ebenda, *13*, 1649 (1880). A. RENARD, Compt. rend., *91*, 419 (1880). SCHIMMEL u. Co., Geschäftsber. Okt. 1906, April 1913. — **4**) SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 24 (1915). — **5**) W. C. BLASDALE, Journ. Amer. Chem. Soc., *23*, 162 (1901). — **6**) A. W. SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *5*, 971 (1913). — **7**) R. F. BACON, The Phil. Journ. Sci., *4*, 93 (1909). — **8**) VAN ROMBURGH, zit. Chem. Zentr. (1903), I, 1086. — **9**) H. MATTHES u. W. HEINTZ, Ber. pharm. Ges., *19*, 325 (1909). — **10**) H. HAENSEL, Bericht Sept.—April 1906. — **11**) FR. B. POWER u. TUTIN, Arch. Pharm., *245*, 337 (1907). — **12**) T. KLOBB, J. GARNIER, R. EHRWEIN, Bull. Soc. Chim. (4), *7*, 940 (1910). — **13**) F. B. POWER u. SALWAY, Amer. Journ. Pharm., *83*, 1 (1911).

schiedenen Pflanzengruppen gefunden: Gymnema silvestre (1), Wurzel von Withania somnifera (2); Lippia scaberrima Sond. (3); Micromeria Chamissonis (4) u. a. m., das nächste Homologon $C_{32}O_{66}$ gab KLOBB l. c. aus Artemisia Cina an. Pentatriakontan $C_{35}H_{72}$, F 74°, in Aethusa Cynapium nach POWER und TUTIN (5). Höheren Paraffinen begegnete man bisher nicht. Hinsichtlich Darstellung und der allgemeinen Eigenschaften der in Pflanzen vorkommenden Paraffine sei gleichfalls auf die Arbeit von KLOBB verwiesen. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe kennt man fast gar nicht als natürliche Pflanzenstoffe. Nur für Bergamottöl und Citronenöl findet sich von BURGESS und PAGE (6) Octylen, C_8H_{16} angegeben. Über Paraffine aus Eucalyptusölen vgl. SMITH (7).

Alkohole der Fettreihe sind größtenteils als Ester in Secreten zugegen, doch hat GUTHZEIT (8) Methylalkohol und Äthylalkohol in nicht ganz reifen Früchten von Heracleum giganteum in freiem Zustande gefunden. Datura Stramonium: Methyl-, Äthyl- und Butylalkohol (9). Man kennt ferner sekundäre Alkohole: z. B. Methyl-n-heptylcarbinol und Methyl-n-nonylcarbinol vom Secrete der Ruta graveolens: POWER und LEES (10). Das Secret der Ölbehälter der Heracleumfrüchte bietet eine reiche Ausbeute an Estern von Fettalkoholen, vorwiegend n-Hexyl- und n-Octylester der Essig-, Capron- und Buttersäure; ähnlich ist es auch bei Pastinaca und Anthriscus Cerefolium: ZINCKE, FRANCHIMONT, GUTHZEIT, MÖSLINGER (11). Das Öl aus Anthemis nobilis enthält Ester von n-Butylalkohol, Isoamylalkohol und Hexylalkohol: BLAISE (12). Der Hexylalkohol ist rechtsdrehend und ist n-β-Methylamylalkohol nach ROMBURGH (13): $\frac{CH_3}{C_2H_5}\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$. Essigsäure-Cerylester gab HESSE (14) von Tagetesblüten an. Cetylalkohol im ätherischen Öl aus Ammoniakgummi: SEMMLER (15), ist ein einzigartiger Fall. Im ätherischen Cocosöl fanden HALLER und LASSIEUR (16) das d-Methylheptylcarbinol und d-Methylnonylcarbinol. Ferner kommen Methylheptylcarbinol und Methyl-n-amylcarbinol im Nelkenöl vor (17). Im Öl aus Eucalyptus amygdalina wies SMITH (18) Ester von Methyl-, Äthyl-, Isobutyl- und Amylalkohol nach. Isoamylalkohol kommt vor im französischen Pfefferminzöl (19); japanisches Pfefferminzöl enthält d-Äthyl-n-Amylcarbinol (20). Verschiedene freie primäre Alkohole finden sich nach PERRIER (21) im Secrete von Cotinus

---

1) F. B. POWER u. FR. TUTIN, Pharm. Journ. (4), *19*, 234 (1904). — 2) POWER u. A. H. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *99*, 490 (1911). — 3) POWER u. TUTIN, Arch. Pharm., *245*, 337 (1907). — 4) POWER u. SALWAY, Journ. Amer. Chem. Soc., *30*, 251 (1908). — 5) F. H. POWER u. TUTIN, Ebenda, *27*, 1461 (1905). — 6) BURGESS u. PAGE, Proc. Chem. Soc., *20*, 181 (1904). — 7) H. G. SMITH, Journ. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, *47*, 95 (1914). — 8) H. GUTHZEIT, Ber. chem. Ges., *12*, 2016 (1879); Lieb. Ann., *240*, 243; Just (1879), I, 286; Zum Nachweis von Methylalkohol: SALKOWSKI, Ztsch. Unt. Nahrgm., *28*, 225 (1914); FELLENBERG, Biochem. Ztschr., *85*, 45 (1917). — 9) SSIWOLOBOW, Journ. russ. phys.chem. Ges., *47*, 1561 (1915). — 10) F. B. POWER u. F. H. LEES, Proc. Chem. Soc., *18*, 192 (1902). — 11) TH. ZINCKE, Lieb. Ann., *152*, 1 (1869); Ber. chem. Ges., *4*, 822 (1871). GUTHZEIT, Lieb. Ann., *177*, 344 (1875). W. MÖSLINGER, Ber. chem. Ges., *9*, 998 (1876); Lieb. Ann., *185*, 26 (1877). J. VAN RENESSE, Ebenda, *166*, 80 (1873). — 12) E. BLAISE, Bull. Soc. Chim. (3), *29*, 327 (1903). — 13) P. VAN ROMBURGH, Rec. Rrav. Chim. Pays Bas, *5*, 219 (1887). — 14) O. HESSE, Lieb. Ann., *276*, 87 (1893). — 15) SEMMLER, Ber. chem. Ges., *50*, 1823 (1917). — 16) A. HALLER u. A. LASSIEUR, Compt. rend., *151*, 697 (1910). — 17) H. MASSON, Ebenda, *149*, 630 (1909). — 18) H. G. SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind., *26*, 851 (1907). — 19) ROURE-BERTRAND fils, Berichte (2), *9*, 29 (1909). — 20) SCHIMMEL u. Co., Geschäftsber. April 1912, April 1913. — 21) G. PERRIER u. A. FOUCHET, Bull. Sci. Pharm., *16*, 589 (1909).

Coggygria (Rhus Cotinus). Ester, insbesondere von Methylalkohol, sind ungemein verbreitet. Ester von β-γ-Hexenol in japanischem Pfefferminzöl von Xanthoxylum piperitum: WALBAUM (1).

Fettsäuren der Essigsäurereihe und Acrylsäurereihe sind als Ester in Secreten äußerst verbreitet, insbesondere Acetylester gehören zu den gewöhnlichen analytischen Befunden. Freie Buttersäure kennt man aus dem Secrete der Farndrüsen: EHRENBERG (2), Isobuttersäure vom Öl der Arnicablüten und der Anthemis nobilis. Valeriansäure, und zwar Methyläthylessigsäure: $\frac{C_2H_5}{CH_3}{>}CH \cdot COOH$ enthält das Secret in den Früchten von Angelica Archangelica und von Valeriana. Normal-Nonylsäure oder Pelargonsäure, durch PLESS (3) bei Pelargonium entdeckt, ist in Pel. odoratissimum, roseum W. und capitatum Ait. nachgewiesen. Im ätherischen Öl von Artemisia arborescens Pelargonsäure neben Essigsäure, Isovaleriansäure, Palmitin- und Stearinsäure, Ameisensäure (4). Übrigens kommen die meisten Fettsäuren bis $C_9H_{18}O_2$ in ätherischen Ölen häufig vor. n-Decylsäure wurde von WALBAUM (5) im Corianderöl beobachtet. Von den in der Literatur erwähnten Befunden seien nachstehende angeführt. Ätherisches Öl der Knospen von Pinus maritima: BELLONI (6) fand darin 1,4% freie Caprylsäure, ferner Ester von Essig-, Propion-, Capryl- und Laurinsäure. Im Öl von Juniperus phoenicea Ester von Essig- und Capronsäure (7). Cymbopogon sennaarensis: Octylsäure, Decylsäure (8). Im Grasöl von Cymbopogon javanensis (9) Ester von Ameisen-, Butter-, Valerian- und Caprylsäure. In Bananenfrüchten Amylacetat (10). Nonylsäure vielleicht in Myrica Gale (11). Nach RABAK (12) finden sich in Hopfenöl freie Valeriansäure, Spuren von Ameisen-, Butter- und Heptylsäure, Ester von Heptyl- oder Oenanthsäure, Nonylsäure, wenig Octyl-, Decyl- und Undecylsäure. Im Champacaöl aus Michelia longifolia nach BROOKS (13) Methyl- oder Äthylester von Methyläthylessigsäure. Im Ylangöl aus Cananga odorata Ester von Ameisen-, Essig- und Valeriansäure (14). Im ätherischen Laurusöl nach THOMS (15) Ester von Essig-, Isobutter-, Valerian- und Capronsäure, Spuren dieser Säuren frei. Persea pubescens: freie Buttersäure und Ester von Butter-, Valerian- und Oenanthsäure (16). Früchte von Pittosporum undulatum: Ester von Valerian- und Ameisensäure (17). Citrus Bergamia: Glycerylacetat im Bergamottöl (18). Barosma pulchellum: vielleicht Caprinsäure (19). Xanthoxylum piperitum: Essigsäure, Palmitinsäure (20). Früchte und Wurzelrinde von Fagara xanthoxyloides: Caprinsäure, Essigsäure (21).

1) WALBAUM, Journ. prakt. Chem., *96*, 245 (1918). Desgl. im Teeblätteröl nach ROMBURGH, Ak. Wet. Amsterdam, *28*, 83 (1919). — 2) A. EHRENBERG, Arch. Pharm., *231*, 345 (1893). — 3) PLESS, Lieb. Ann., *59*, 54 (1846). — 4) JONA, Ann. Chim. analyt. appl., *1*, 64 (1914). — 5) H. WALBAUM u. W. MÜLLER, Wallach-Festschrift (1909), p. 654. — 6) E. BELLONI, Annuar. Soc. Chim. Milano, *11* (1905). — 7) J. RODIÉ, Bull. Soc. Chim. (4), *1*, 492 (1907). — 8) ROBERTS, Journ. Chem. Soc., *107*, 1465 (1915). — 9) J. HOFMAN, Pharm. Weekbl., *56*, 1279 (1919). — 10) C. KLEBER, Amer. Parfum., *7*, 235 (1913). — 11) S. PICKLES, Journ. Chem. Soc., *99*, 1764 (1911). — 12) F. RABAK, Journ. Agricult. Research. Dept. Agr., *2*, 115 (1914). — 13) B. T. BROOKS, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1763 (1911). — 14) R. F. BACON, The Philipp. Journ. Sci., *3*, 65 (1908). E. TASSILLY, Bull. Sci. Pharm., *17*, 20 (1910). — 15) H. THOMS u. B. MOLLE, Arch. Pharm., *242*, 161 (1904). — 16) SCHIMMEL u. Co., Geschäftsbericht, April 1912. — 17) POWER u. TUTIN, Journ. Chem. Soc., *83*, 1083 (1906). — 18) M. A. SALAMON u. SEABER, Perfume Essent. Oil Rec., *3*, 275 (1913). — 19) SCHIMMEL u. Co., Geschäftsbericht, April 1910. — 20) DURUTTIS, Arb. pharm. Inst. Berlin, *11*, 60 (1914). — 21) H. PRIESS, Ber. pharm. Ges., *21*, 227 (1911). H. THOMS, Ber. chem. Ges., *44*, 3325 (1911).

Ätherisches Theobromaöl: Ester von Hexyl-, Octyl- und Nonylsäure (**1**). Valeriansäureester in Eucalyptus-Arten: SMITH (**2**). Bei Angophora-Arten Acetyl- und Valerylester von Geraniol (**3**). In Seseli Bocconii Methyläthylessigsäure, Essig- und Ameisensäure (**4**). Pastinaca sativa: Heptylsäure und wahrscheinlich Buttersäure (**5**); nicht wenig Capronsäure (**6**). Rhizom von Imperatoria: Essigsäure, Ameisensäure (nativ?), Isobutter- und Isovaleriansäure (**7**). Mentha crispa: Essigsäure und etwas Valeriansäure (**8**). Hedeoma pulegoides: Ameisensäure, Buttersäure, Octyl- und vielleicht Decylsäure (**9**). Ätherisches Tabaköl: Isovalerian- und Isobutylessigsäure (**10**). In den Früchten (überreif) von Morinda citrifolia bestehen nach ROMBURGH (**11**) 90 % des Öles aus Capron- und Caprylsäure. Artemisia frigida: Ester von Oenanth- und Valeriansäure mit Spuren von Ameisensäure und Undecylsäure (**12**). Matricaria Chamomilla: Nonylsäure (**13**).

Von ungesättigten Säuren wurde beobachtet Methacrylsäure $CH_2:C\lt\begin{smallmatrix}CH_3\\COOH\end{smallmatrix}$ bei Anthemis nobilis: BLAISE; ferner besonders α-β-Dimethylacrylsäure oder Angelicasäure $COOH \cdot C(CH_3):C\lt\begin{smallmatrix}H\\CH_3\end{smallmatrix}$. Letztere kennt man von einer Reihe von Umbelliferen: Angelica, Euryangium Sumbul, ferner aus Anthemis nobilis. In Imperatoria kommt nach LANGE die isomere β-β-Dimethylacrylsäure vor: $COOH \cdot CH:C\lt\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$. Tiglinsäure oder α-Methylcrotonsäure, die früher für Anthemis angegeben worden war (**14**), konnte BLAISE nicht wieder finden; wahrscheinlich ist Angelicasäure in Anthemis Cotula zugegen (**15**). In Panax Ginseng eine krystallisierte ungesättigte Fettsäure (**16**).

Von Oxysäuren sind verzeichnet: Oxymyristinsäure bei Angelica Archangelica: MÜLLER, NAUDIN (**17**); Oxypentadecylsäure in der Wurzel von Angelica silvestris: CIAMICIAN und SILBER (**18**). Cascarillsäure ist nach THOMS (**19**) mit Undecylensäure nicht identisch.

Aldehyde und Ketone der Fettreihe sind teilweise wichtige Bestandteile von Secreten. Aldehyde treten allerdings stets in geringeren Mengen auf. Es handelt sich nur um höhere Glieder der Acetaldehydreihe; Formaldehyd, der von einem Lauraceenöl: „Apopinöl“ aus Formosa (**20**) und aus Hopfen (**21**) angegeben wurde, scheint nur Abspaltungsprodukt zu

---

1) J. S. BAINBRIDGE u. DAVIES, Journ. Chem. Soc., *101*, 2209 (1912). — **2**) H. G. SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind., *26*, 851 (1907). — **3**) SMITH, Journ. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, *47*, 106 (1914). — **4**) FRANCESCONI u. SERNAGIOTTO, Acc. Linc. (5), *22*, II, 116 (1913). — **5**) H. HAENSEL, Geschäftsbericht Okt. 1906 bis März 1907. — **6**) SCHIMMEL u. Co., Geschäftsbericht Okt. 1908. — **7**) F. LANGE, Arbeit. pharm. Inst. Berlin, *8*, 98 (1911). — **8**) F. ELZE, Chem.-Ztg., *34*, 1175 (1910). — **9**) M. BARROWCLIFF, Journ. Chem. Soc., *91*, 875 (1907). — **10**) W. HALLE u. E. PŘIBRAM, Ber. chem. Ges., *47*, 1394 (1914). — **11**) P. VAN ROMBURGH, Versl. Kon. Ak. Amsterdam, 6. Mei 1909. — **12**) SCHIMMEL u. Co., Geschäftsbericht April 1912. — **13**) H. HAENSEL, Geschäftsbericht Okt. 1906 bis März 1907. — **14**) KÖBIG, Lieb. Ann., *195*, 101. F. BEILSTEIN u. E. WIEGAND, Ber. chem. Ges., *17*, 2261; *18*, 481 (1885). — **15**) G. E. HURD, Amer. Journ. Pharm., *57*, 376 (1885). F. L. SLOCUM, Ebenda, p. 381. — **16**) SAKAI, Mitteil. med. Ges. Tokyo, *31*, H. 7 (1917). — **17**) R. MÜLLER, Ber. chem. Ges., *14*, 2476 (1881). L. NAUDIN, Bull. Soc. Chim., *37*, 107 (1882). — **18**) G. CIAMICIAN u. P. SILBER, Ber. chem. Ges., *29*, 1811 (1896). F. GIORDANI, Gazz. chim. ital., *26*, II, 315 (1896). SCHIMMEL u. Co., Geschäftsbericht Okt. 1909. — **19**) H. THOMS, Chem. Zentr., 1900, II, 574. — **20**) SCHIMMEL u. Co. Geschäftsbericht April 1904. — **21**) F. RABAK, Journ. Agr. Res. Dept. Agric. Washington, *2*, 115 (1914).

sein. Valeraldehyd ergab sich im Ivaöl (**1**), Isovaleraldehyd in französischem Pfefferminzöl (**2**) und im Santelholzöl neben anderen Fettaldehyden (**3**). Oenanthaldehyd nur im Zingiberöl angegeben (**4**). Octyl- und Nonylaldehyd kommt im Zitronenöl vor: SODEN und ROJAHN (**5**). Nonylaldehyd wiesen WALBAUM und STEPHAN (**6**) ferner in deutschem Rosenöl nach; auch aus Zimtrindenöl (**7**) und Irisöl (**8**) ist Nonylaldehyd bekannt. Den Decylaldehyd, den WALBAUM zuerst aus süßem Orangenschalenöl isolierte, hat man ziemlich verbreitet gefunden: im Edeltannenöl, im Öl aus Juniperus Sabina (**9**), im Lemongrassöl (**10**), im Corianderöl (**11**), vielleicht in Acacia Farnesiana (**12**) und in Fagara xanthoxyloides (**13**). Laurinaldehyd kommt vielleicht im Öl von Cupressus Lawsoniana vor (**14**). Im Öl der Lauracee Ocotea usambarensis Engl. wiesen SCHMIDT und WEILINGER (**15**) 1% Myristinaldehyd nach. Aus Datura Stramonium: Formaldehyd, Propion- und Isobutyraldehyd (**16**). Fettaldehyde in Asparagus Sprengeri (**17**) und in Eucalyptus globulus-Öl (**18**). Zur Bestimmung der aldehydischen Bestandteile in Secreten dient in der Regel die Sulfitmethode (**19**).

Von aliphatischen Ketonen kennt man am längsten als Hauptbestandteil des Rautenöles Methyl-n-nonylketon, welches 90% und mehr in diesem Secret ausmacht (**20**). Daneben findet sich aber auch Methyl-n-heptylketon (**21**), nach CARETTE im Öl der algierischen Ruta bracteosa als Hauptbestandteil. Im Öl der Gewürznelken ist gleichfalls Methylheptylketon nachgewiesen (**22**); nach SCHIMMEL (**23**) soll auch der Riechstoff des Nelkenöls zu den aliphatischen Ketonen gehören und mit Methyl-n-Amylketon identisch sein. Methylnonylketon ist ferner im Öl der Blätter von Citrus Limetta angegeben (**24**). Das ätherische Cocosöl enthält nach HALLER und LASSIEUR Methylnonyl- und Methylheptylketon (**25**). Im Öl der Lauracee Litsea odorifera Val. fand ROMBURGH (**26**) Methylnonylketon und Methyl-2-nonylenketon mit den zugehörigen sekundären Alkoholen. Methylnonylketon enthielt auch das Öl aus Fagara xanthoxyloides (**27**).

1) SCHIMMEL u. Co., Geschäftsbericht April 1912. — **2**) ROURE-BERTRAND f., Bericht (2), *9*, 29 (1909). — **3**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1910. — **4**) LAPWORTH, PEARSON u. ROYLE, Journ. Chem. Soc., *111*, 777 (1917). Hierüber F. W. SEMMLER, Ber. chem. Ges., *42*, 1161 (1909). — **5**) H. v. SODEN u. W. ROJAHN, Ebenda, *34*, 2809 (1901). BURGESS, Chem. Zentr. (1901), II, 419, 1226. — **6**) H. WALBAUM u. K. STEPHAN, Ber. chem. Ges., *33*, 2302 u. 2304 (1900). — **7**) SCHIMMEL, Bericht April 1913. — **8**) SCHIMMEL, Bericht; Chem. Zentr., 1907, I, 1413. — **9**) F. ELZE, Chem.-Ztg., *34*, 767 (1910). — **10**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1905. — **11**) H. WALBAUM u. W. MÜLLER, Wallach-Festschrift (1909), p. 654. — **12**) H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., *68*, 235 (1903). — **13**) H. PRIESS, Ber. pharm. Ges., *21*, 227 (1911). — **14**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1910. — **15**) R. SCHMIDT u. K. WEILINGER, Ber. chem. Ges., *39*, p. 653 (1906). — **16**) SSIWOLOBOW, Journ. russ. phys.chem. Ges., *47*, 1561 (1915). — **17**) ELZE, Chem.-Ztg., *41*, 842 (1917). — **18**) BURKE u. SCALIONE, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 206 (1915). — **19**) S. SADTLER, Journ. Amer. Chem. Soc., *27*, 1321 (1905). Monarda: SCHIMMEL, Bericht 1919, p. 3. — **20**) HARBORDT, Lieb. Ann., *123*, 293 (1862). GIESECKE, Ztsch. f. Chem., *13*, 428 (1870). GORUP BESANEZ u. GRIMM, Lieb. Ann., *157*, 275 (1871). H. CARETTE, Compt. rend., *131*, 1225 (1900); *134*, 477 (1902); Journ. Pharm. et Chim. (6), *24*, 58 (1906). C. MANNICH, Ber. chem. Ges., *35*, 2144 (1902). J. HOUBEN, Ebenda, p. 3587. POWER u. LEES, l. c. H. HAENSEL, Geschäftsbericht 1906. ROURE-BERTRAND f., Ber. (3), *3*, 22 (1911). — **21**) H. THOMS, Ber. pharm. Ges., *11*, 3 (1901). H. v. SODEN u. K. HENLE, Chem. Zentr. (1901), I, 1006; (1902), I, 256. POWER u. LEES, l. c. — **22**) H. MASSON, Compt. rend., *149*, 795 (1909). — **23**) SCHIMMEL, Bericht April 1897. — **24**) F. WATTS, Chem. News, *53*, 107; Journ. Chem. Soc. (1886), I, 316. — **25**) A. HALLER u. A. LASSIEUR, Compt. rend., *150*, 1013 (1910). — **26**) P. VAN ROMBURGH, Kon. Ak. Amsterdam, *20*, 194 (1911); Chem.-Ztg., *35*, 1277. — **27**) H. PRIESS, Ber. pharm. Ges., *21*, 227 (1911). H. THOMS, Ber. chem. Ges., *44*, 3225 (1911).

sowie das ätherische Palmkernöl (**1**). Zur Bildungsgeschichte dieser Ketone ist es von nicht geringem Interesse, daß nach DAKIN (**2**) dieselben in einer Gruppenreaktion bei der Oxydation der entsprechenden fettsauren Ammoniumsalze mit Wasserstoffperoxyd entstehen. So könnte Oxydation von Laurinsäure das Methyl-n-nonylketon geben. Aceton im äther. Öl von Datura Stramonium nach SSIWOLOBOW (**3**). Das einfachste α-Diketon: $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, Diacetyl wird von SCHIMMEL (**4**) angegeben für die ätherischen Öle von Juniperus Sabina, Iris, Carum Carvi, für Vetiveröl, Nelkenöl u. a.

Furanderivate.

Im Anschlusse an die aliphatischen Verbindungen sei das Furfurol

HC——CH
HC C · COH
O

erwähnt, welches zuerst von SCHIMMEL (**5**) als Bestandteil des Nelkenöls und des Petitgrainöles beobachtet wurde. Vielleicht ist diese Substanz die Ursache des Nachdunkelns mancher ätherischer Öle. Furfurol kennt man außerdem vom Irisöl (**6**), von Linaloeöl (**7**), spurenweise auch vom Öl von Abies concolor und magnifica, Pinus heterophylla, Lambertiana, contorta und palustris, Libocedrus decurrens (**8**). Im Nelkenöl findet sich nach MASSON (**9**) außerdem α-Methylfurfurol und Dimethylfurfurol. Der Hauptbestandteil des ätherischen Öls von Elsholtzia cristata ist nach ASAHINA (**10**) das Elsholtziaketon $C_{10}H_{14}O_2$, ein nicht näher definiertes Alkylfurylketon. $C_4H_2O(CH_3)[CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]$; es gibt die LIEBERMANNsche Reaktion. Schließlich muß hier das von SEMMLER (**11**) aus dem Öl der Wurzel von Carlina acaulis dargestellte Carlinaoxyd $C_{13}H_{10}O$ erwähnt werden, das nach diesen Ermittlungen ein phenyliertes Furanderivat darstellt. Sein Entdecker schrieb ihm die Konstitution eines 1-Phenyl-

HC——CH

3-α-furyl-allens zu: $C_6H_5 \cdot CH : C : CH \cdot C$ CH

O

§ 4.

Benzolderivate.

Kohlenwasserstoffe. Unter diesen ist vor allem bemerkenswert das Cymol, besonders in den Drüsensecreten von Labiaten beobachtet: Origanum-Arten (**12**), Satureja-Arten (**13**), Monarda punctata u. a. Arten (**14**),

---

1) SALWAY, Journ. Chem. Soc., *111*, 407 (1917). — **2**) H. D. DAKIN, Journ. Biol. Chem., *4*, 221 (1908). — **3**) SSIWOLOBOW, Journ. russ. phys.chem. Ges., *47*, 1561 (1915). — **4**) Vgl. V. MEYER u. JACOBSON, Lehrb. d. Chemie, 1. Bd., II. Teil (1913), p. 832. — **5**) SCHIMMEL, Chem. Zentr. (1896), II, 978; (1902), II, 1208. — **6**) SCHIMMEL, Ebenda (1907), I, 1413. — **7**) SCHIMMEL, Geschäftsbericht April 1912. — **8**) A. W. SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 723 (1914); Ebenda, p. 809, 893; *7*, 24 (1915); *8*, 22 (1916). — **9**) H. MASSON, Compt. rend., *149*, 795 (1909). — **10**) ASAHINA u. MURAYAMA, Arch. Pharm., *252*, 435 (1914). — **11**) F. W. SEMMLER, Ber. chem. Ges., *39*, 726 (1906); *42*, 2355 (1909). — **12**) PICKLES, Journ. Chem. Soc., *93*, 862 (1908). — **13**) SCHIMMEL, Geschäftsbericht Okt. 1911. — **14**) WAKEMAN, Chem. Abstracts Amer. Chem. Soc. (1912), p. 1170.

Thymus officinalis (**1**) und Serpyllum, Prostanthera cineolifera (**2**); häufig in Umbelliferenfrüchten: Cuminum Cyminum, Ptychotis Ajowan (**3**), Coriandrum sativum (**4**), Cicuta virosa; Crithmum maritimum (**5**); es tritt ferner nicht selten im Verwandtschaftskreise der Lauraceen auf: Rinde von Cinnamomum ceylanicum (**6**), Peumus Boldus (**7**), Monodora grandiflora (**8**), Illicium verum und Myristica officinalis (**9**). Aber auch sonst, wie im schwedischen Terpentinöl (**10**), Chenopodium ambrosioides (**11**), Ribes nigrum (**12**), Canarium Cumingii (**13**), bei Eucalyptus calophylla R. Br., salubris F. v. M. und marginata F. v. M. nach SMITH (**14**), Agonis flexuosa (**15**), in Weihrauchöl und anderen ätherischen Ölen (**16**). Das natürliche Cymol $C_{10}H_{14}$ muß, wie durch WIDMANNS Synthese (**17**) aus p-Brom-Isopropylbenzol gezeigt wurde, das p-Methylisopropylbenzol $CH_3 \cdot \langle\bigcirc\rangle \cdot CH{<}^{CH_3}_{CH_3}$ sein.

Es ist der einzige nativ vorkommende gesättigte Benzolkohlenwasserstoff und wegen seiner Beziehungen zur Terpenklasse sehr wichtig. KEKULÉ (**18**) wies 1869 zuerst nach, daß Terpene bei Einwirkung von Phosphorsulfid Cymol liefern. Die Identifizierung von Cymol geschieht nach WOLPIAN (**19**) mittels Überführung in α-sulfocymolsaures Baryum unter Darstellung des Sulfamids.

Styrol oder Vinylbenzol C_8H_8 ist bekannt aus dem Wundsecrete der Liquidambarrinde: Styraxbalsam des Handels: BONASTRE, SIMON (**20**), worin es frei und als Zimtsäureester vorkommt [TSCHIRCH (**21**)]. Ob sein Vorkommen in Sumatrabenzoë nativ ist (**22**), ist zweifelhaft. Nachgewiesen ist es sonst nur noch im Acaroidharzöl (**23**). Styrol hat die Konstitution $CH_2 : CH \cdot \langle\bigcirc\rangle$. An das Styrol knüpfen sich die berühmten Untersuchungen von VAN'T HOFF über die Abhängigkeit der optischen Activität von der Konstitution (**24**).

---

1) J. RODIÉ, Bull. Soc. Chim. (4), *1*, 492 (1907). — **2**) R. T. BAKER u. H. G. SMITH, Journ. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, *46*, I, 103 (1914). SCHIMMEL, Geschäftsbericht Okt. 1913. — **3**) SCHIMMEL, Geschäftsbericht Okt. 1909. — **4**) WALBAUM u. W. MÜLLER, Wallach-Festschrift (1909), p. 654. — **5**) L. FRANCESCONI u. SERNAGIOTTO, Accad. Linc. Roma (5), *22*, I, 231 (1913). DELÉPINE u. BELSUNGE, Bull. Soc. Chim. (4), *23*, 24 (1918). — **6**) SCHIMMEL, Geschäftsbericht Okt. 1908. — **7**) SCHIMMEL, Okt. 1907. — **8**) R. LEIMBACH, Wallach-Festschrift (1909), p. 502. — **9**) SCHIMMEL, Bericht April 1910. — **10**) J. KONDAKOW u. J. SCHINDELMEISER, Chem.-Ztg., *30*, 722 (1906). — **11**) SCHIMMEL, Bericht April 1908. — **12**) Derselbe, Chem. Zentr., 1907, I, 1413. — **13**) Derselbe, Bericht Okt. 1907. — **14**) R. T. BAKER u. H. G. SMITH, Pharm. Journ. (4), *21*, 356 (1905). — **15**) PARRY, Proc. Roy. Soc. Victoria, *26*, 367 (1915). — **16**) SCHIMMEL, Bericht April 1914. Sonstige Literatur: KOLBE, Lieb. Ann., *210*, 2. K. KRAUT, Ebenda, *192*, 222 (1878). C. CZUMPELIK, Ber. chem. Ges., *3*, 481 (1870). H. MÜLLER, Ebenda, *2*, 130 (1869). GILDEMEISTER, Arch. Pharm., *233*, 174 (1895). SCHUMAN u. KREMERS, Chem. Zentr. (1897), II, 42. — **17**) O. WIDMANN, Ber. chem. Ges., *24*, 439 (1891). Nitrierung: ANDREWS, Journ. Ind. Eng. Chem., *10*, 453 (1918). — **18**) A. KEKULÉ, Ber. chem. Ges., *2*, 121 (1869). — **19**) L. J. WOLPIAN, Chem. Zentr. (1896), I, 920. — **20**) BONASTRE, Journ. de Pharm., *13*, 149 (1827); *17*, 338 (1831). J. E. SIMON, Lieb. Ann., *31*, 265 (1839). — **21**) TSCHIRCH, Die Harze, 2. Aufl. (1906). — **22**) A. THEEGARTEN, Ber. chem. Ges., *7*, 727 (1874). — **23**) H. HAENSEL, Geschäftsbericht Okt. 1907 bis März 1908. — **24**) J. H. VAN'T HOFF, Ber. chem. Ges., *9*, 5 (1876). Polymerisation: STOBBE, Lieb. Ann., *409*, 1 (1915).

Naphthalin konnten SODEN und ROJAHN (**1**) in einem Nelkenstielöl und in Storaxrindenöl nachweisen; dann wurde es in Irisöl gefunden (**2**). Phenole. Von den gesättigten Phenolen sind zwei isomere Methyl-isopropylphenole als verbreitete pflanzliche Stoffwechselprodukte anzuführen, Thymol und Carvacrol. Beide Stoffe finden sich vor allem bei den Labiaten und Umbelliferen, oft mit p-Cymol gemeinsam. Sehr reich an Thymol sind Arten von Ocimum: viride mit 52% Thymol (**3**), die Blätter der Pflanze liefern 32% Thymol; Ocimum gratissimum 44% Thymol (**4**), in Ocim. pilosum sehr wenig (**5**). Viel Thymol in Origanum floribundum var. cinereum nach BATTANDIER (**6**), und 50—60% Thymol bei Origanum hirtum (**7**). Ferner Monarda punctata L. nach SCHUMANN und KREMERS (**8**), in den Ölen aus verschiedenen anderen Arten 60—80% Phenole (**9**). Sodann Thymus: DOVERI, LALLEMAND (**10**); in Thymianöl 43% Thymol und Carvacrol (**11**). Bei Prostanthera cineolifera (**12**). In französischem Lavendelöl (**13**). Aus Mosla japonica 58% Thymol (**14**). Von Umbelliferenfrüchten sind jene von Ptychotis Ajowan als thymolführend bekannt (**15**). Nach BROOKS (**16**) soll Thymol auch im Champacaöl aus Michelia longifolia (Magnoliaceae) vorkommen. Über Löslichkeit, Verteilungskoeffizienten von Thymol auf Öl und Wasser sind die Angaben von SEIDELL (**17**) einzusehen. Methyl-Thymol in französischem Crithmum maritimum (**18**).

Das isomere Carvacrol fand man bei Origanum: Hauptbestandteil bei O. creticum (**19**), majoranoides 82,5% Carvacrol (**20**). Satureja cuneifolia (**21**) und 32% in Sat. montana (**22**); Thymus Serpyllum und officinalis (**23**). In Coleus amboinicus (**24**). In Monarda citriodora, didyma, fistulosa, punctata (**25**). In Prostanthera cineolifera (**26**). Wahrscheinlich in Mentha silvestris (**27**). 6% Carvacrol im Öl aus Thymbra spicata L. (**28**). Von Umbelliferenfrüchten sind die Früchte von Carum Carvi carvacrolhaltig (**29**). Vielleicht findet sich Carvacrol auch im Öl der Anonacee Monodora grandiflora (**30**).

Die Konstitution beider Phenole ist:

---

1) H. v. SODEN u. W. ROJAHN, Chem. Zentr. (1902), II, 1117. — **2**) SCHIMMEL, Chem. Zentr. 1907, I, 1413. — **3**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1911. E. GOULDING u. PELLY, Proc. Chem. Soc., *24*, 63 (1908). — **4**) ROURE-BERTRAND, Bericht (3), *8*, 18 (1913). SCHIMMEL, Bericht April 1914. — **5**) BHADURI, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 1772 (1914). — **6**) BATTANDIER, Chem. Zentr. 1903, I, 234. — **7**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1911. — **8**) SCHUMANN u. KREMERS, Chem. Zentr., 1897, II, 42. — **9**) WAKEMAN, Chem. Abstr. (1912), p. 1170. — **10**) L. DOVERI, Ann. Chim. et Phys. (3), *20*, 174 (1847). A. LALLEMAND, Lieb. Ann., *101*, 119 (1857). LEMBERGER, Proc. Amer. Pharm. Assoc. (1882), p. 571. J. RODIÉ, Bull. Soc. Chim. (4), *1*, 492 (1907). J. SCHINDELMEISER, Apoth.-Ztg., *22*, 853 (1907). — **11**) ROURE-BERTRAND, Bericht (3), *3*, 22 (1911). — **12**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1913. — **13**) F. ELZE, Chem.-Ztg., *34*, 1029 (1910). — **14**) HADA, Orient. Drugg. (1907), p. 15. — **15**) J. STENHOUSE, Lieb. Ann., *98*, 307 (1856). H. MÜLLER, Ber. chem. Ges., *2*, 130 (1869). SCHIMMEL, Bericht Okt. 1909. Bericht 1919, p. 3. — **16**) B. T. BROOKS, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1763 (1911). — **17**) A. SEIDELL, Amer. Chem. Journ., *48*, 453 (1912). — **18**) DELÉPINE u. BELSUNGE, Bull. Soc. Chim. (4), *23*, 24 (1918). — **19**) J. C. UMNEY, u. C. T. BENNETT, Pharm. Journ. (4), *21*, 860 (1905). PICKLES, Journ. Chem. Soc., *93*, 862 (1908). — **20**) E. M. HOLMES, Pharm. Journ., *79*, 378 (1907). — **21**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1911. — **22**) Ebenda, April 1912. — **23**) J. RODIÉ, Bull. Soc. Chim. (4), *1*, 492 (1907). ROURE-BERTRAND (3), *3*, 22 (1911). — **24**) WEEHUIZEN, Pharm. Weekbl., *55*, 1470 (1918); Rec. Trav. Chim. Pays Bas (3), *7*, 355 (1918). — **25**) J. W. BRANDEL, Chem. Zentr., 1904, II, 774. WAKEMAN, Chem. Abstr., 1912, p. 1170. — **26**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1913. BAKER u. H. G. SMITH, Journ. Proc. Soc. N. S. Wales, *47*, I, 103. — **27**) SCHIMMEL, Bericht April 1910. — **28**) Ebenda, Okt. 1910. — **29**) E. JAHNS, Ber. chem. Ges., *15*, 816 (1882). GILDEMEISTER, Arch. Pharm., *233*, 174 (1895). — **30**) R. LEIMBACH, Wallach-Festschrift (1909), p. 502.

Thymol	Carvacrol	p-Cymol
CH_3	CH_3	CH_3
$OH\cdot$ ⬡ (ortho)	$OH\cdot$ ⬡ (meta)	⬡
$CH<^{CH_3}_{CH_3}$	$CH<^{CH_3}_{CH_3}$	$CH<^{CH_3}_{CH_3}$

Kresolester. Aus dem Ylangöl von Cananga odorata ist Parakresolmethyläther und Acetylparakresol angegeben (**1**). Parakresol findet sich sodann angegeben von Jasminumblüten (**2**) und von den Blüten von Cheiranthus Cheiri (**3**).

Die übrigen in Pflanzensecreten vorkommenden Phenole enthalten eine ungesättigte Seitenkette, häufig von drei Gliedern, deren Konstitution im Vereine mit dem häufigen Vorkommen der Parastellung an den Aufbau des Tyrosins erinnert. Para-Allylphenol oder Chavicol $OH\cdot$ ⬡ $\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ gab EIJKMAN (**4**) für frische Blätter von Piper Betle Miq. an. BERTRAM und GILDEMEISTER (**5**) isolierten aus trockenen Blättern derselben Pflanze Methylchavicol $CH_3O\cdot$ ⬡ $\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$.

Das ätherische Öl der Blätter von Barosma venustum enthält nach JENSEN (**6**) 16 % Chavicol, 15% Methylchavicol (**7**) und Anethol. Methylchavicol findet sich angegeben von den Blättern der Persea gratissima und aus dem Basilicumöl von Réunion (**8**). Das Öl aus den Labiaten Agastache foeniculum (syn. Lophanthus anisatus Bth.) und Ag. (Lophanthus) rugosa (Fisch. u. Mey.) ist sehr reich an Methylchavicol (**9**). Magnolia Kobus DC. liefert etwas Methylchavicol (**10**). Im Ocimum minimum L. Methylchavicol fraglich (**11**). Methylchavicol anscheinend in Artemisia biennis (**12**). Zu 75 % im ätherischen Öl von Solidago rugosa (**13**). In der Rutacee Clausena anisumolens (**14**). In Java-Basilicumöl (**15**). Fraglich für Pinus Sabineana und contorta (**16**).

Das Esdragol, welches den Hauptbestandteil (60—75%) des Öles aus Artemisia Dracunculus bildet (**17**), ist nach BERTRAM und WALBAUM (**18**)

---

1) DARZENS, Bull. Soc. Chim. (3), *37*, 83 (1902). R. F. BACON, The Philipp. Journ. Sci., *3*, 65 (1908). — **2**) F. ELZE, Chem-Ztg., *34*, 912 (1910). — **3**) E. KUMMERT, Ebenda, *35*, 667 (1911). — **4**) J. F. EIJKMAN, Ann. jard. bot. Buitenzorg, *7*, 224 (1888); Ber. chem. Ges., *22*, 2736 (1889). H. MANN, Chem. Abstr. (1913), p. 3989. — **5**) J. BERTRAM u. E. GILDEMEISTER, Journ. prakt. Chem., *39*, 349 (1889). — **6**) H. R. JENSEN, Pharm. Journ. (4), *36*, 60 (1913). — **7**) GOULDING u. ROBERTS, Journ. Soc. Chem., *105*, 2613 (1914), fanden 21,4 %. — **8**) SCHIMMEL, Chem. Zentr. (1900), I, 906; Bericht Okt. 1906, Okt. 1910. — **9**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1913. PH. DE VILMORIN u. F. LEVALLOIS, Bull. Soc. Chim. (4), *15*, 342 (1914). — **10**) SCHIMMEL, Bericht 1908. — **11**) Ebenda, April 1909. — **12**) FR. RABAK, Midl. Drugg. and Pharm. Rev., *45*, 283 (1911. — **13**) MILLER u. MOSELY, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 1285 (1915). — **14**) B. T. BROOKS, The Philipp. Journ. Sci., *6*, 333 (1911). — **15**) P. VAN ROMBURGH, Versl. kon. Ak. Amsterdam, 6. Mai 1909. — **16**) SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 24 (1915). — **17**) M. DUFRESNE, Bull. Sci. Pharm., *15*, 11 (1908); Compt. rend., *145*, 875 (1907); Bull. Soc. Chim. (4), *3*, 330 (1908). DUFRESNE u. FLAMENT, Ebenda, p. 656. — **18**) BERTRAM u. WALBAUM, Arch. Pharm., *235*, 176 (1897). Synthese von Esdragol: TIFFENEAU, Compt. rend., *139*, 481 (1904).

identisch mit Methylchavicol, entgegen GRIMAUX (1). Es findet sich außerdem noch angegeben für „Chaerophyllum sativum", recte Anthriscus Cerefolium Hffm. (2). In Basilicumölen bis zu 55% an Esdragol (3). Nach CHARABOT und LALOUE (4) enthält die Pflanze von Ocimum Basilicum vor der Blüte wenig Esdragol und reichlich Terpene, die ersten Blütenstände enthalten mehr Esdragol. In Agapanthe rugosa (5); fraglich in Magnolia Kobus (6).

Dem Phenol (Maticoäther) aus „Maticoblättern" des Handels, die nicht immer von Piper angustifolium stammen, ist die ihm von FROMM und VAN EMSTER (7) zugeschriebene Konstitution nicht eigen. Es handelt sich vielmehr um ein Gemisch isomerer Apiole. Die Blätter von Piper Betle L. enthalten das Betelphenol oder Chavibetol:

$$CH_3O\cdot\langle\;\rangle\cdot CH_2\cdot CH:CH_2 \quad (\text{HO am Ring})$$

(8).

Das in verschiedenen Secreten verbreitete Anethol ist Para-propenyl-Methoxyphenol $CH_3O\cdot\langle\;\rangle\cdot CH:CH\cdot CH_3$. Es ist nachgewiesen in Illicium, auch in den Blättern (9); 16% Anethol im Öl der Magnolia Kobus (10); im Anisrindenöl aus Persea gratissima etwas Anethol neben viel Methylchavicol (11). Etwas Anethol neben reichlichem Anisaldehyd in der Rutacee Pelea madagascarica (12); in Barosma venustum (13). Außerdem findet sich Anethol in einer Reihe von Umbelliferen: Pimpinella Anisum, Foeniculum und Anethum; ferner in Artemisia Dracunculus.

Eugenol, früher Nelkensäure genannt, 1827 durch BONASTRE (14) zuerst aus Gewürznelken isoliert, ist der phenolartige Hauptbestandteil der Secrete vieler Pflanzen aus den Formenkreisen der Ranales und Myrtaceen. Von Eugenolvorkommen bei Lauraceen sei erwähnt: Cinnamomum ceylanicum, im Öl aus Blättern und meist 6—8—15%, aber sogar bis 74% des Rindenöles (15); auch in der Wurzelrinde (16) bei Cinnamomum Tamala (17), nicht im Campheröl aus Amani (18); 4% im Öl der Rinde von Cinn. Culiwawan (19). In der Massoi-Rinde von Massoia aromatica 85% des ätherischen Öles an Eugenol (20). Früchte von Laurus nobilis, in Laurusblättern

1) E. GRIMAUX, Compt. rend., *117*, 1089 (1893). K. HELL u. GAAB, Ber. chem. Ges., *29*, 344 (1896). LAURENT, Journ. prakt. Chem., *27*, 232 (1842). — 2) E. CHARABOT u. PILLET, Bull. Soc. Chim. (3), *21*, 368 (1899). — 3) ROURE-BERTRAND f., Bericht (3), *2*, 38 (1910). — 4) CHARABOT u. G. LALOUE, Compt. rend., 6. mars 1905. — 5) PH. DE VILMORIN u. F. LEVALLOIS, Bull. Soc. Chim. (4), *15*, 342 (1911). — 6) ROURE-BERTRAND f., Bericht (2), *6*, 15 (1907). — 7) E. FROMM u. K. VAN EMSTER, Ber. chem. Ges., *35*, 4347 (1902). — 8) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1907. BERTRAM u. GILDEMEISTER, Journ. prakt. Chem., *39*, 349 (1889). — 9) PH. EBERHARDT, Compt. rend., *142*, 407 (1906). Lit. A. CAHOURS, Ebenda, *12*, 1213 (1841); Ann. Chim. et Phys. (3), *2*, 274 (1841). PERKIN, Ber. chem. Ges., *10*, 2051. OSWALD, Arch. Pharm., *229*, 84 (1891). GRIMAUX, Bull. Soc. Chim. (3), *15*, 778 (1896). BOUCHARDAT u. TARDY, Compt. rend., *122*, 198, 624 (1896). C. HELL, Journ. prakt. Chem., *51*, 422; *52*, 193 (1895). — 10) SCHIMMEL, Bericht April 1908. ROURE-BERTRAND f., Bericht (2), *6*, 15 (1907). CHARABOT u. LALOUE, Bull. Soc. Chim. (4), *3*, 381 (1908). — 11) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1910. Anethol: MOLDRUM, Chem. News, *112*, 259 (1915). — 12) E. HECKEL, Compt. rend., *152*, 565 (1911). SCHIMMEL, Bericht April 1911. — 13) H. R. JENSEN, Pharm. Journ. (4), *36*, 60 (1913). — 14) BONASTRE, Ann. Chim. et Phys. (2), *35*, 274 (1827). DUMAS, Ebenda, *53*, 164 (1833). LIEBIG, Pogg. Ann., *31*, 526 (1834). — 15) STENHOUSE, Lieb. Ann., *95*, 103 (1855). SCHIMMEL, Bericht Okt. 1908, April 1912. — 16) A. L. PILGRIM, Pharm. Weekbl., *46*, 50 (1909). — 17) SCHIMMEL, Bericht April 1910. — 18) Ebenda Okt. 1906. — 19) Ebenda 1897. — 20) Ebenda, April bis Okt. 1917.

frei und als Ester (**1**); bei Umbellularia californica Meißn. 1,7 % (**2**); Rinde von Sassafras officinale Nees (**3**). Wahrscheinlich in der Monimiacee Peumus Boldus (**4**); von Magnoliaceen in den Früchten des Illicium religiosum: EIJKMAN (**5**); von Anonaceen bei Cananga odorata (**6**); ferner im Öl von Myristica officinalis (**7**). Von Eugenol führenden Myrtaceen sind zu nennen Eugenia caryophyllata; im Nelkenblätteröl 87 % Eugenol (**8**), im Handelsnelkenöl etwa zu 80 % enthalten (**9**). Im Öl der Früchte von Pimenta acris Wight 70% Eugenol (**10**). In Melaleuca bracteata (**11**). Sonst zerstreut: etwas Eugenol im Öl der Alpinia officinarum (**12**). Etwas Eugenol im Holze der australischen Conifere Dacrydium Franklinii (**13**). In Asarum Blumei (**14**). Im Öl aus Acacia cavenia-Blüten 40—50% Eugenol, nicht aber in Ac. Farnesiana (**15**). In der Rinde von Canella alba Murr. (**16**). Im Myrrhenöl aus Commiphora Myrrha Engl. (**17**). Das Öl aus den Blättern der Thea Sasanqua Thnbg. besteht nach KIMURA (**18**) zu 97% aus Eugenol, Lokalisation in den Palisadenzellen. Etwas Eugenol auch im Rosenöl (**19**). Endlich ist Eugenol in Ocimum-Arten gefunden: Ocimum Basilicum (**20**), und zu 14% im Öl aus Oc. minimum (**21**). Aus den Blüten von Dianthus Caryophyllus, wo es voraussichtlich vorkommt, hat es meines Wissens noch niemand isoliert. Sehr bemerkenswert ist die Auffindung eines Eugenolglucosides in der Wurzel von Geum urbanum durch BOURQUELOT (**22**). Dasselbe, als Gein benannt, wird durch ein in der genannten Pflanze gleichfalls nachgewiesenes Enzym, Gease, in Eugenol und Zucker hydrolysiert.

Eugenol hat die Konstitution $HO\cdot C_6H_3(OCH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (HO · ⟨Benzolring⟩ · $CH_2\cdot CH:CH_2$, mit CH_3O am Ring). Die Konstitution der Seitenkette folgt aus den Untersuchungen von ERLENMEYER (**23**). Eugenol zeigt in reinem Zustande nicht den starken Nelkengeruch der betreffenden Secrete. Es gibt eine violettblaue Reaktion mit Eisenchlorid und eine der Hadromalreaktion sehr ähnliche Farbenreaktion mit Phloroglucin-HCl. Es ist ein Reduktionsprodukt von Coniferylalkohol, von Vanillin, vielleicht auch von Hadromal (**24**). Zur Unterscheidung der Phenole der Allyl- und Propenylreihe mit den Seitenketten $-CH_2 . CH : CH_2$ und $-CH : CH . CH_3$ gab CHAPMAN (**25**) folgende Erkennungsprobe an: 1 ccm Substanz, 5 ccm

---

1) H. THOMS u. B. MOLLE, Arch. Pharm., *242*, 161 (1904). — **2**) F. B. POWER u. D. H. LEES, Journ. Chem. Soc., *85*, 629 (1904). — **3**) POWER u. CL. KLEBER, Chem. Zentr. (1897), II, 42. POMERANZ, Monatsh. Chem., *11*, 101 (1889). — **4**) E. TARDY, Journ. Pharm. et Chim. (7), *19*, 132 (1904). — **5**) EIJKMAN, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *4*, 32 (1885). — **6**) R. F. BACON, The Philipp. Journ. Sci., *3*, 65 (1908). — **7**) POWER u. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *91*, 2037 (1907). — **8**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1907. — **9**) H. HAENSEL, Bericht Okt. 1908 bis März 1909. H. MASSON, Compt. rend., *149*, 630 (1909). R. REICH, Ztsch. Unters. Nahr.- u. Gen.mittel, *18*, 401 (1909). — **10**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1910. Pimentblätter: Bull. Imp. Inst. Lond., *17*, 297 (1919). — **11**) Ebenda, April 1912. — **12**) E. FROMM u. H. FLUCK, Lieb. Ann., *405*, 181 (1914). — **13**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1910. — **14**) Ebenda, Okt. 1907. — **15**) H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., *68*, 235 (1903). — **16**) WÖHLER, Ebenda, *30*, 252 (1843). — **17**) K. LEWINSOHN, Arch. Pharm., *244*, 412 (1906). — **18**) H. KIMURA, Ber. pharm. Ges., *21*, 209 (1911). — **19**) H. v. SODEN u. W. TREFF, Ber. chem. Ges., *37*, 1094 (1904). — **20**) SCHIMMEL, Chem. Zentr. (1900), I, 906. — **21**) SCHIMMEL, Bericht April 1909. — **22**) E. BOURQUELOT u. H. HÉRISSEY, Compt. rend., *140*, 870 (1905); Journ. Pharm. et Chim., 16. Mai 1905; Soc. Biol., *58*, 524 (1905). — **23**) A. ERLENMEYER, Ber. chem. Ges., *10*, 628 (1877). J. BOUGAULT, Compt. rend., *130*, 1766 (1900); Ann. Chim. et Phys. (7), *25*, 483 (1902). Eugenolchemie auch G. FRANKFORTER u. M. LANDO, Journ. Amer. Chem. Soc., *27*, 641 (1905). — **24**) Vgl. CZAPEK, Ztsch. physiol. Chem., *27*, 141 (1899). — **25**) A. C. CHAPMAN, Chem. Zentr. (1901),

Essigsäureanhydrid, 1 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und etwas geschmolzenes Chlorzink geben bei Allylderivaten eine braune oder purpurrote Färbung, bei Propenylderivaten eine rosarote, dann hellbraune Farbe. Hadromal ergab eine hellbraune Reaktion. Über quantitative Eugenolbestimmung sind die Angaben von UMNEY, THOMS, VERLEY, BOLSING und REICH zu vergleichen (**1**).

Isoeugenol wird die dem Eugenol entsprechende isomere Propenylverbindung genannt. Sie findet sich in einigen ätherischen Ölen mit Eugenol gemeinsam. So im Muskatnußöl (**2**), im Ylangöl aus Cananga odorata (**3**), im Öl aus Michelia Champaca (**4**), also auf einen engeren botanischen Verwandtschaftskreis beschränkt.

Eugenoläther. Methyleugenol von der Konstitution

$$CH_3O \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$$
$$CH_3O$$

ist anscheinend kein seltener Begleiter des Eugenols. Es hat ebenfalls Nelkengeruch. Literaturangaben hierüber lauten auf Andropogon: Citronellöl, SCHIMMEL (**5**); Maticoölsorten; Asarum europaeum und canadense (**6**); Paracotoöl; das Öl aus Pimenta acris, Cinnamomumöle. Im Rinden-, aber nicht im Blätteröl von Cinnamomum Oliveri (**7**), Methylenester in den Blättern von Laurus nobilis (**8**), Laserpitium (**9**), Evodia simplex Cord aus der Familie der Rutaceen (**10**), Xanthoxylum Aubertia DC. (**11**), Michelia Champaca und longifolia (**12**), die australische Conifere Dacrydium Franklini (**13**); im Öl der Melaleuca bracteata 70% Methyleugenol (**14**); 10% Methyleugenol im Öl der Umbellularia californica (Lauraceae) (**15**), aus Acacia cavenia (**16**); 50—60% Methyleugenol im Blätteröl der Monimiacee Atherosperma moschatum Lab aus Australien (**17**). Wie man sieht, fast sämtlich Pflanzen, die auch Eugenol enthalten. Methylisoeugenol zu 30,5% im Grasöl von Cymbopogon javanensis (**18**).

Im Nelkenöl wurde auch Aceteugenol gefunden.

I, 205. Scheidung von Propenyl- und Allylderivaten durch die Acetomercuriverbindungen der ersteren. L. BALBIANO, Ber. chem. Ges., *42*, 1502 (1909).

1) UMNEY, Pharm. Journ. (3), *25*, 950 (1895). THOMS, Ber. pharm. Ges., *1*, 283 (1891). A. VERLEY u. FR. BÖLSING, Ber. chem. Ges., *34*, 3359 (1901). THOMS, Verh. Naturf. Vers. Kassel (1903), II, *1*, 115. R. REICH, Ztsch. Unters. Nahr. u. Gen.mittel, *18*, 401 (1909). C. HOFFMEISTER, Arbeit. Pharm. Inst. Berlin, *10*, 147 (1913). Benzoylverbindung. — **2**) POWER u. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *91*, 2037 (1907). — **3**) R. F. BACON, The Philipp. Journ. Sci., *3*, 65 (1908). — **4**) BACON, Ebenda, *5*, A, 257 (1910). B. T. BROOKS, Ebenda, *6*, 333 (1911); Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1763 (1911). — **5**) Chemie von Methyleugenol: KÖNYÖKI, Dissert. Tübingen 1880. CH. MONREU, Compt. rend., *121*, 721 (1895). — **6**) SCHIMMEL, Chem. Zentr. (1898), II, 985. — **7**) A. PETERSEN, Ber. chem. Ges., *21*, 1057 (1888). O. MITTMANN, Chem. Zentr. (1889), II, 289; Arch. Pharm., *227*, 529 (1889). — **8**) HARGREAVES, Journ. Chem. Soc., *109*, 751 (1916). — **9**) SCHIMMEL, Bericht April 1906. — **10**) H. HAENSEL, Bericht Sept. bis April 1906. — **11**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1906. — **12**) F. W. SEMMLER u. E. SCHOSSBERGER, Ber. chem. Ges., *44*, 2885 (1911). — **13**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1907. B. T. BROOKS, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1763 (1911). — **14**) H. G. SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind., *30*, 1353 (1912). SCHIMMEL, Bericht Okt. 1910. — **15**) Ebenda, April 1912. Melaleuca Leucadendron: SCHIMMEL, Geschäftsbericht April 1915. — **17**) POWER u. LEES, Journ. Chem. Soc., *85*, 629 (1904). M. E. SCOTT, Ebenda, *101*, 1612 (1912). — **18**) H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., *68*, 235 (1903). J. HOFMAN, Pharm Weekbl., *56*, 1279 (1919).

Safrol oder Shikimol ist der dem Methyleugenol entsprechende Methylenäther:

$$\begin{array}{l} O\cdot\langle\quad\rangle\cdot CH_2\cdot CH:CH_2 \\ | \\ H_2C - O \end{array}$$

. Safrol ist bisher nur als Stoffwechselprodukt von Lauraceen, Monimiaceen, Magnoliaceen und Asarum bekannt. Lauraceengattungen, die Safrol führen, sind Sassafras, Nectandra, Mespilodaphne, Beilschmiedia, Cinnamomum. In der Wurzelrinde von Cinn. ceylanicum (**1**) überwiegend Safrol; im Öl der Rinde von Cinn. Mercadoi Vid. (**2**), ebenso im Holze des Cinn. Parthenoxylon Meissn. (**3**); bei Cinn. glanduliferum (**4**). Im Rinden-, aber nicht im Blätteröl von Cinn. Oliveri (**5**). In der Rinde von Massoia aromatica (**6**). Sehr wenig Safrol in Umbellularia californica (**7**).

Monimiaceae: Doryphora und Atherosperma moschatum (**8**), in letzterer 5—10% des Öles. Magnoliaceae: viel Safrol im japanischen Sternanisöl aus Illicium religiosum (**9**). Anonaceae: Safrol oder Isosafrol im Ylangöl der Cananga odorata (**10**). In Asarum arifolium Mich. (**11**) und bei Asarum Blumei (**12**). Die Substanz, welche SCHMIDT und WEILINGER (**13**) aus Piper Volkensii gewannen und von der sie die Vermutung aussprechen, daß sie Methoxysafrol sei, ist zweifelhaft. Sie bildet 45% dieses Öles. Nach KLEBER (**14**) besteht das aus Sassafraswurzelrinde destillierte Öl zu 80% aus Safrol. Safrol, eine Flüssigkeit von eigentümlich aromatischem Geruche, gibt dieselbe Färbung mit Phloroglucin-HCl wie Holz. Die Konstitution des Safrols wurde durch EIJKMANN und POLECK (**15**) aufgeklärt. Bei der Oxydation von Safrol erhält man Piperonal.

Asaron ist ein bereits lange bekannter Bestandteil des Secretes von Asarum europaeum, aber nicht canadense, und wird nach den Untersuchungen von RIZZA u. BUTLEROW, WILL u. GATTERMANN (**16**) als ein Trimethoxypropenylbenzol folgender Konstitution angesehen:

$$\begin{array}{c} OCH_3 \\ CH_3O\cdot\langle\quad\rangle\cdot CH:CH\cdot CH_3 \\ CH_3O \end{array}$$

[$C_{12}H_{16}O_3$]. Asaron findet sich auch in Kalmusölen (**17**), sowie im Maticoöl aus Piper angustifolium (**18**). Das Myristicin oder Myristicol,

1) A. L. PILGRIM, Pharm. Weekbl., *46*, 50 (1909). — **2**) R. F. BACON, The Philipp. Journ. Sci., *4*, 93 (1909). — **3**) SCHIMMEL, Bericht April 1911. — **4**) S. PICKLES, Journ. Chem., Soc., *101*, 1433 (1912). — **5**) HARGREAVES, Ebenda, *109*, 751 (1916). — **6**) GRIEBEL u. FREYMUTH, Ztsch. Nahr., *31*, 314 (1916). — **7**) POWER u. LEES, Journ. Chem. Soc., *85*, 629 (1904). — **8**) FLÜCKIGER, Chem. Zentr., 1888, II, 249. M. E. SCOTT, Journ. Chem. Soc., *101*, 1612 (1912). — **9**) SCHIMMEL, Bericht April 1909; April 1910. — **10**) R. F. BACON, The Philipp. Journ. Sci., *3*, 65 (1908). — **11**) E. R. MILLER, Arch. Pharm., *240*, 371 (1902). — **12**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1907. — **13**) R. SCHMIDT u. K. WEILINGER, Ber. chem. Ges., *39*, 652 (1906). — **14**) C. KLEBER, Amer. Journ. Pharm. (1899), p. 27. — **15**) EIJKMAN, Rec. Trav. Chim. Pays Bas (1885). POLECK, Ber. chem. Ges., *17*, 1940; *19*, 1094 (1886). BRÜHL, Ebenda, *21*, 474 (1888). MONREU, Compt. rend., *122*, 792 (1896). Derivate: FOULDS u. ROBINSON, Journ. Chem. Soc., *105*, 1963 (1914). — **16**) RIZZA u. BUTLEROW, Ber. chem. Ges., *20*, 222 (1887). W. WILL, Ebenda, *21*, 614 (1888). L. GATTERMANN u. F. EGGERS, Ebenda, *32*, 289 (1899). EIJKMAN, *22*, 3172 (1889). Mikrochem. über Asarum: KOFLER, Pharm. Zentr.Halle, *59*, 279 (1918). — **17**) H. THOMS u. R. BECKSTROEM, Ebenda, *34*, 1021 (1901); *35*, 3187 (1902); *46*, 3946 (1913). A. BRISSEMORET u. R. COMBES, Bull. Sci. Pharm., *13*, 368 (1906). — **18**) H. THOMS, Verh. Naturf.Ges., 1904, II, *1*, 180.

ein schon von MULDER (**1**) angegebener, durch SEMMLER (**2**) wiederentdeckter Bestandteil des Muskatnußöles, ist nach den Untersuchungen von THOMS (**3**) aufzufassen als 3-, 4-Methylen-5-Methoxy-Allylbenzol

CH_3O

$O \cdot C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ $[C_{11}H_{12}O_3]$. THOMS (**4**) entdeckte den-

$CH_2—O$

selben Stoff im französischen Petersilienöl. Beobachtet ist Myristicin ferner im Öl aus der Anonacee Monodora Myristica (**5**) und bei Cinnamomum glanduliferum (**6**). Myristicaöl enthält 22% Myristicol.

Apiol, ein von Petroselinum sativum und ostindischem Dillöl bekannter phenolartiger Secretbestandteil, durch VONGERICHTEN (**7**) zuerst rein dargestellt, wurde durch die Arbeiten von CIAMICIAN und SILBER sowie THOMS (**8**) in seiner Konstitution aufgeklärt. Es handelt sich um das

CH_3O

3-, 4-Methylen-2,-5-Dimethoxy-Allylbenzol $O \cdot C_6H \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$

$CH_2—O$ CH_3O

THOMS (**9**) erkannte ferner, daß das Apiol aus Anethum von dieser Substanz verschieden ist, und als 3-, 4-Methylen-5-,6-Dimethoxy-Allylbenzol oder „Dillapiol" zu unterscheiden ist. Dasselbe Dillapiol ist auch im Öle der Seefenchelfrüchte von Crithmum maritimum enthalten (**10**), zu 40%. Der Maticoäther aus den Blättern von Piper angustifolium ist nach THOMS (**11**) ein Gemenge beider Apiole. Eine verdünnte alkoholische Apiollösung mit Chlorwasser und etwas Ammoniak versetzt, nimmt vorübergehend eine ziegelrote Färbung an: JORISSEN (**12**). VONGERICHTEN (**13**) hat auf die chemischen Beziehungen zwischen Apiol und dem gleichzeitig damit vorkommenden Apiin, einem Glucoside (vgl. p. 416), hingewiesen:

Apiin $C_{12}H_{21}O_{10} \cdot O \cdot C_6H_2(OH)\langle {}^{O}_{CO} \rangle C_2H \cdot C_6H_4 \cdot OH$

Apiol $C_3H_5 \cdot C_6H(O_2CH_2)(OCH_3)_2$

1) MULDER, Journ. prakt. Chem., *17*, 102. — **2**) F. W. SEMMLER, Ber. chem. Ges., *23*, 1803 (1890); *24*, 3818 (1891). FLÜCKIGER, Buchners Rep. Pharm., *24*, 213 (1875). — **3**) H. THOMS, Ber. chem. Ges., *36*, 3446 (1903); Verhandl. Naturf. Vers. Kassel (1903), II, *1*, 50. E. RIMINI, Gazz. chim. ital., *34*, II, 281 (1904); *35*, I, 406 (1905). O. RICHTER, Ber. pharm. Ges., *17*, 152 (1907). E. RIMINI u. F. OLIVARI, Acc. Linc. (5), *16*, I, 663 (1907). POWER u. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *93*, 1653 (1908). — **4**) G. CIAMICIAN u. P. SILBER, Ber. chem. Ges., *21* 1621 (1888); *23* 2283 (1890); *29* 1799 (1896). H. THOMS, Ebenda, *36*, 1714 u. 3451 (1903); Arch. Pharm., *242*, 328 (1904). — **5**) H. THOMS, Ber. pharm. Ges. (1904), p. 24. — **6**) S. PICKLES, Journ. Chem. Soc., *101*, 1433 (1912). — **7**) VONGERICHTEN, Ber. chem. Ges., *9*, 1477 (1876); *33*, 2905 (1900). GINSBERG, *21*, 1192 (1888). J. CHEVALIER, Bull. Sci. Pharm., *17*, 128 (1910). J. SWENHOLT, Chem. Zentr., 1910, II, 389. — **8**) G. CIAMICIAN u. P. SILBER, Ber. chem. Ges., *21*, 1621 (1888); *23*, 2283 (1890); *29*, 1799 (1896). H. THOMS, *36*, 1714, 3451 (1903); Arch. Pharm., *242*, 328 (1904). — **9**) THOMS, Ebenda, *242*, 344 (1904). SCHIMMEL, Bericht Okt. 1908. — **10**) FR. BORDE, Bull. Sci. Pharm., *16*, 132, 393 (1909). M. DELÉPINE, Compt. rend., *149*, 215 (1909); Bull. Soc. Chim. (4), *5*, 926 (1909); *7*, 468 (1910); *23*, 24 (19918); Compt. rend., *150*, 1061 (1910). L. FRANCESCONI u. SERNAGIOTTO, Acc. Linc. (5), *22*, 1, 231 (1913). — **11**) THOMS, Verhandl. Naturf. Ges. (1904), II, *1*, 180; Arch. Pharm., *247*, 591 (1909). — **12**) A. JORISSEN, Chem. Zentr. (1901), I, 135. **13**) VONGERICHTEN, Ber. chem. Ges., *33*, 2905 (1900).

Im französischen Petersilienöl wies THOMS (**1**) noch ein anderes verwandtes Phenol, Allyl-2,3,4,5-Tetramethoxybenzol nach. Allylbrenzcatechin wurde für das Öl aus Piper Betle angegeben (**2**); Homobrenzcatechin-Methyläther $HO \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot CH_3$ wurde für Canangaöl angegeben: Kreosol (**3**). Das Elemicin $C_{12}H_{16}O_3$ aus dem Manila-Elemi, dem Secrete von Canarium luzonicum und commune, ist nach SEMMLER (**4**) identisch mit Allyl-Trimethoxy-3,4,5-Benzol. Nach PICKLES (**5**) auch in Cinnamomum glanduliferum-Öl enthalten. Natriumbehandlung läßt daraus die entsprechende Propenylverbindung (Isoelemicin) entstehen.

Von Chinonen wurde durch BRANDEL und KREMERS (**6**) aus Monarda fistulosa Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2$ bekannt gemacht. Thymohydrochinondimethylester $C_{12}H_{18}O_2$ soll nach SIGEL (**7**) bei Arnica montana vorkommen und bildet 75—80% des Öles von Eupatorium triplinerve Vahl (Eu. Ayapana Vent.) nach SEMMLER (**8**). Die Konstitution dieses Stoffes ist:

$$CH_3 \cdot C \left\langle \begin{matrix} CH : C(OCH_3) \\ C(OCH_3) \cdot CH \end{matrix} \right\rangle C \cdot CH \left\langle \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right.$$

Das Thymochinon dürfte durch Oxydation aus Thymohydrochinon, welches letzteres ein Oxydationsprodukt von Carvacrol darstellt, in der Pflanze gebildet werden; in Monarda wurde Thymohydrochinon neben dem Chinon gefunden (**9**). Thymohydrochinon ist auch von Foeniculum angegeben (**10**). Schließlich finden sich Thymohydrochinon und Thymochinon für das ätherische Öl aus dem Holze der Conifere Callitris quadrivalvis angegeben (**11**).

Aromatische Alkohole. Von den Alkoholen der gesättigten Reihe kennt man zunächst Benzylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2OH$ als nicht selten vorkommenden Secretbestandteil. Zu 65% als Acetat und frei zu 6% findet er sich im ätherischen Jasminblütenöl (**12**); im Öle der Blüten von Cananga odorata (**13**); als Cinnamylester ist er ein Hauptbestandteil des Perubalsams, der nach KACHLER (**14**) zu 20% aus Benzylalkohol und 46% aus Zimtsäure besteht. Im Tolubalsam fand BUSSE (**15**) Zimtsäurebenzylester. Ferner im Nelkenöl (**16**); im ätherischen Öle der Hyacinthenblüten frei und als Benzoat (**17**) in den Blüten von Robinia Pseudacacia (**18**); in den Blüten von Cheiranthus Cheiri (**19**); im Öl aus Michelia Champaca (**20**), aus Acacia Farnesiana und zu 20% in jenem der Acacia cavenia (**21**). — Phenyläthylalkohol, das nächst

---

1) H. THOMS, Ber. chem. Ges., *41*, 2753 (1908). — **2**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1907. — **3**) R. F. BACON, The Philipp. Journ. Sci., *3*, 65 (1908). — **4**) F. W. SEMMLER, Ber. chem. Ges., *41*, 1768, 1918, 2183, 2556 (1908). Synthese: MAUTHNER, Lieb. Ann., *414*, 250 (1917). BACON, The Philipp. Journ. Sci., *4*, 93 (1909). — **5**) S. PICKLES, Journ. Chem. Soc., *101*, 1433 (1912). — **6**) BRANDEL u. KREMERS, Just 1901), II, 16. — **7**) Zit. bei BRANDEL u. KREMERS. — **8**) F. W. SEMMLER, Ber. chem. Ges., *41*, 509 (1908). — **9**) S. K. SUZUKI, Chem. Zentr. (1910), II, 1218. — **10**) E. TARDY, Bull. Soc. Chim. (3), *27*, 994 (1902). — **11**) E. GRIMAL, Compt. rend., *139*, 927 (1904). — **12**) A. HESSE, Ber. chem. Ges., *32*, 2611 (1899). — **13**) SODEN u. ROJAHN, Ebenda, *34*, 2809 (1901). — **14**) J. KACHLER, Ebenda, *2*, 512 (1869). — **15**) E. BUSSE, Ber. chem. Ges., *9*, 830 (1876). — **16**) H. MASSON, Compt. rend., *149*, 630 (1909). — **17**) E. TASSILLY, Bull. Sci. Pharm., *17*, 20 (1910). — **18**) F. ELZE, Chem.-Ztg., *34*, 814 (1910). — **19**) E. KUMMERT, Ebenda, *35*, 667 (1911). — **20**) B. T. BROOKS, Journ. Amer. Soc.. *33*, 1763 (1911); The Philipp. Journ. Sci., *6*, 333 (1911). — **21**) H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., *68*, 235 (1903).

höhere Glied der Reihe: $\langle\rangle \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ wird im Secrete der Rosenblütenblätter gefunden: SODEN und ROJAHN, WALBAUM (**1**). Durch Extraktion trockener Rosenblätter mit Wasser soll man mehr als 30% dieses Alkohols erhalten. Auch im Geraniumöl von Réunion (**1**), im Öl aus Michelia Champaca nach BROOKS und bemerkenswerterweise im Öl von Pinus halepensis findet sich Phenyläthylalkohol (**2**).

VERLEY (**3**) hatte angegeben, daß der Riechstoff der Jasminblüten mit dem Methylenacetat des Phenylglykols $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2$ (CH und CH_2 durch O verbunden), dem Jasmal, identisch sei, doch konnten HESSE und MÜLLER (**4**) diese Substanz in Jasminum nicht bestätigen. Auch HESSES (**5**) „Jasmon", $C_{11}H_{16}O$, ein Keton, bedarf noch näherer Untersuchung. Phenyl-n-Propylalkohol wurde im weißen Perubalsam aufgefunden (**6**).

Von ungesättigten Alkoholen der Benzolreihe kennt man den Cinnamylalkohol oder Styron als Zimtsäureester im Wundsecrete der Liquidambarrinde; bisweilen enthält auch Perubalsam hiervon eine kleine Menge. Styron hat die Konstitution $\langle\rangle \cdot CH : CH . CH_2OH$. Cinnamylstyron oder Styracin wurde in seiner chemischen Natur durch STRECKER (**7**) erkannt. Der 3,4-Methylenäther des Styrons ist das in den Früchten von Piper Cubeba vorkommende Cubebin, schon durch CASSOLA sowie CAPITAINE und SOUBEIRAN 1836 beschrieben (**8**). Seine Konstitution ist nach POMERANZ (**9**)

$$\begin{array}{l} O \cdot \langle\rangle \cdot CH : CH \cdot CH_2OH \\ | \\ CH_2 - O \end{array}$$

Cubeben enthalten davon 2,5%. Über das gleichzeitig vorkommende Pseudocubebin $C_{20}H_{20}O_6$, PEINEMANN (**10**), ist chemisch nichts Näheres bekannt. Pseudocubebin ist außerdem für die Rinde der Lauracee Ocotea usambarensis Engl. angegeben (**11**).

Aromatische Aldehyde. Benzaldehyd ist beobachtet in den Blüten der Robinia Pseudacacia: WALBAUM (**12**); ferner neben Benzylalkohol in den Blüten der Acacia Farnesiana (**13**). Benzaldehyd mit Methylsalicylaldehyd im Cassiaöl (**14**). Salicylaldehyd oder Ortho-Oxybenzaldehyd ist im ätherischen Öl der Spiraea Ulmaria vorhanden, wie schon lange bekannt: Ulmarsäure von PAGENSTECHER 1835 (**15**). Das Öl

---

1) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1910. — **2**) E. GRIMAL, Compt. rend., *144*, 434 (1907). — **3**) A, VERLEY, Ebenda, *128*, 314 (1899); Bull. Soc. Chim. (3), *21*, 226 (1899). — **4**) A. HESSE u. F. MÜLLER, Ber. chem. Ges., *32*, 565 (1899). — **5**) A. HESSE, Ebenda, 2611. — **6**) H. THOMS u. A. BILTZ, Ztsch. österr. Apoth.-Ver., *42*, 943 (1904). — **7**) STRECKER, GÖSSMANN, Lieb. Ann., *99*, 376. — **8**) CASSOLA, Berzelius Jahresber., *15*, 342 (1836). CAPITAINE u. SOUBEIRAN, Journ. prakt. Chem., *17*, 480 (1839). — **9**) C. POMERANZ, Monatsh. Chem., *8*, 323 (1888). Auch E. SCHMIDT, Ber. chem. Ges., *10*, 188 (1877). H. WEIDEL, Wien. Ak. Sitz.ber., *74*, II (1877). E. MAMELI, Gazz. chim. ital., *37*, II, 483 (1907); *39*, I, 477 u. 494 (1909); *42*, II, 546, 551 (1912). — **10**) K. PEINEMANN, Arch. Pharm., *234*, 204 (1896). — **11**) HALBERKANN, Arch. Pharm., *254*, 246 (1916). — **12**) H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., *68*, 424 (1903). — **13**) WALBAUM, Ebenda, p. 235. Bestimmung: C. HOFFMEISTER, Arb. Pharm. Inst. Berlin, *10*, 147 (1913). — **14**) DODGE, Journ. Ind. Eng. Chem., *10*, 1005 (1918). — **15**) PAGENSTECHER, Repert. Pharm., *49*, 337; *51*, 364.

ist nach Duyk (1) fast reiner Salicylaldehyd; auch andere Spiraea-Arten enthalten diesen Aldehyd. Im Zimtöl von Cinnamomum Cassia (2). Angeblich findet er sich noch in den Blüten von Crepis foetida. Parametheoxy-Salicylaldehyd ist angegeben für die Wurzel von Chlorocodon Whitei Hook. (Asclepiadaceae) (3). Anisaldehyd $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COH$ wurde durch Bouchardat und Tardy (4) im russischen Anisöl beobachtet. Im ätherischen Öl von Barosma venustum 0,5% (5).

Das Anisol ist wohl als Oxydationsprodukt des gleichzeitig vorkommenden Anethols aufzufassen. Auch das Öl aus Pelea madagascarica enthält Anisol und etwas Anethol (6). In Acacia cavenia (7); Anisalkohol und Anisaldehyd in den Früchten der Tahiti-Vanille (8). Paraoxybenzaldehyd wurde von Bamberger (9) für das gelbe und rote Xanthorrhoeaharz von Xanth. hastilis und australis angegeben. Piperonal (Heliotropin) im ätherischen Öl der Blüten von Robinia Pseudacacia (10).

Das Cuminol im Secrete der Früchte von Cuminum Cyminum ist Para-Isopropylbenzaldehyd: $COH \cdot C_6H_4 \cdot CH{<}{}^{CH_3}_{CH_3}$ (11). Trapp (12) fand Cuminol auch in den Früchten der Cicuta virosa. Genetisch hängt dieser Aldehyd mit Cymol zusammen, in welches er bei der Zinkstaubreduktion übergeht. Cuminaldehyd im Öle von Peumus Boldus (13). Im Myrrhenöl von Commiphora Myrrha (14). Aus der Labiate Prostanthera cineolifera (15). Möglicherweise ist die als Aromadendral von einigen Eucalyptus-Arten: crebra, hemiphloia, beschriebene Substanz mit Cuminol identisch (16). Nach Baker und Smith (17) ist jedoch Aromadendral ein besonderer neuer Aldehyd aus Euc. salubris. Das Öl von Cuminum Cyminum enthält noch geringe Mengen eines hydrierten Cuminaldehydes und Cuminalkohol (18). Dihydrocuminaldehyd der Konstitution

$$\begin{array}{ccc} & COH & \\ & \cdot & \\ CH & C & CH \\ CH_2 & & CH \\ & CH \cdot CH(CH_3)_2 & \end{array}$$

findet sich ferner nach Francesconi (19) im Öl aus Bupleurum fruticosum. Der zugehörige Dihydrocuminalkohol ist bekannt vom Gingergrass-Öl

1) Duyk, Chem. Zentr. (1896), II, 795. — 2) Dodge u. Sherndal, Journ. Ind. End. Chem., *7*, 1055 (1915). — 3) Schimmel, Bericht Okt. 1911. — 4) G. Bouchardat u. Tardy, Compt. rend., *122*, 198, 624 (1896). — 5) Goulding u. Roberts, Journ. Chem. Soc., *105*, 2613 (1914). — 6) E. Heckel, Compt. rend., *152*, 565 (1911). Schimmel, Bericht April 1911. — 7) H. Walbaum, Journ. prakt. Chem., *68*, 235 (1903). — 8) Derselbe, Wallach-Festschrift (1909), p. 649. — 9) M. Bamberger, Monatsh. Chem., *14*, 333 (1893). Tschirch, Die Harze (1906). — 10) F. Elze, Chem.-Ztg., *34*, 814 (1910). — 11) Ch. Gerhardt u. Cahours, Ann. Chim. et Phys. (3), *1*, 60 (1841). Schimmel, Bericht Okt. 1909. — 12) Trapp, Lieb. Ann., *108*, 386. — 13) E. Tardy, Journ. Pharm. et Chim. (7), *19*, 132 (1904). — 14) K. Lewinsohn, Arch. Pharm., *244*, 412 (1906). — 15) Schimmel, Bericht Okt. 1913. — 16) Ebenda, April 1909. R. T. Baker u. H. G. Smith, Proc. Roy. Soc. Tasman., April 1913. H. G. Smith, Chem. News, *85*, 3 (1902). Schimmel, Bericht Okt. 1901. — 17) R. T. Baker u. H. G. Smith, Pharm. Journ. (4), *21*, 356 (1905). H. G. Smith, Journ. Soc. Chem. Ind., *26*, 851 (1907). — 18) Schimmel, Bericht Okt. 1909. — 19) L. Francesconi u. E. Sernagiotto, Atti Acc. Linc. (5), *20*, II, 325, 388; Gazz. chim. ital., *41*, II, 129 (1911).

aus Cymbopogon Martini Stpf. (**1**), hier in der l- und d-Modifikation vorkommend; von Juniperus Sabina (**2**) und aus Krauseminzöl (**3**). Das Acetat dieses Alkohols besitzt den Krauseminzgeruch. Methylvanillin ist angegeben für das Grasöl aus Cymbopogon javanensis (**4**). Zimtaldehyd oder Phenylacrolein, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COH$ zuerst studiert durch DUMAS und PÉLIGOT (**5**), ist der Hauptbestandteil des Secretes der Zimtrinde. Nach DUYK (**6**) enthält Zimtrindenöl 60% Zimtaldehyd, 6—8% Eugenol und etwas Safrol; das Secret der Blätter aber und jenes der Wurzelrinde führt vorwiegend Eugenol. Im Cassiaöl sind 70—78% Zimtaldehyd vorhanden. Nach der mit der Semicarbazidmethode ausgeführten Bestimmung von HANUS (**7**) enthält Ceylonzimt 1,74—2,19%, Cassiazimt 2,08—3,93%, Zimtblüten 3,7—6% Zimtaldehyd. Nicht alle Cinnamomumrinden enthalten Zimtaldehyd. Rinde von Cinn. mindanaense 60% (**8**), Cinn. Burmanii 77% (**9**), sodann sind zu erwähnen ceylanicum, Cassia Bl. und Loureirii Nees. Wurde aber auch von Melaleuca bracteata angegeben (**10**). Zimtaldehyd ist leicht zu Zimtsäure oxydierbar, doch spielt der Oxydationsverlust bei der Bestimmung praktisch keine Rolle (**11**). Im Cassiaöl konstatierten BERTRAM und KÜRSTEN (**12**) auch Gegenwart von Orthocumaraldehyd-Methyläther $C_6H_4(OCH_3) \cdot CH:CH \cdot COH$ den Zimtaldehyd in geringer Menge begleitend.

In Acorus Calamus gaben THOMS und BECKSTROEM (**13**) Asarylaldehyd an, welcher den charakteristischen Kalmusölgeruch bedingen soll:

$$(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot COH$$

Perilla-Aldehyd, durch SEMMLER (**14**) aufgefunden im ätherischen Öl der Labiate Perilla nankingensis, dann im Gingergrass-Öl, und in einer botanisch unbestimmten als „falsches Campherholz" bezeichneten Holzart des Handels, ist ein hydriert cyclisches Aldehyd $C_{10}H_{14}O$, welchem die

---

1) H. WALBAUM u. O. HÜTHIG, Journ. prakt. Chem., *71*, 459 (1905). — **2**) F. ELZE, Chem.-Ztg., *34*, 767 (1910). — **3**) ELZE, Ebenda, p. 1175 (1910). — **4**) J. HOFMAN, Pharm. Weekbl., *56*, 1279 (1919). — **5**) J. DUMAS u. E. PÉLIGOT, Ann. Chim. et Phys. (2), *57*, 305 (1834). MULDER, Pogg. Ann., *41*, 398 (1837). — **6**) DUYK, Chem. Zentr. (1896), II, 358. E. M. HOLMES, Pharm. Journ. (1890), p. 749. Geringere Zahlen gegeben bei SCHIMMEL, Bericht Okt. 1908. Seychellen zimt: L. ROSENTHALER u. R. REIS, Ber. pharm. Ges., *19*, 490 (1909). Zimtrinde von der Goldküste: Bull. Imp. Inst. Lond., *17*, 189 (1919). — **7**) J. HANUS, Ztsch. Unters. Nahr. u. Gen.mittel (1904), Nr. 11. — **8**) R. F. BACON, The Philipp. Journ. Sci., *5*, A, 257 (1910). — **9**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1911. „Lawang"-Zimtrinde: E. W. MANN, Pharm. Journ. (4), *35*, 145 (1912). — **10**) SCHIMMEL, Bericht April 1912. — **11**) H. A. PHILLIPS, Pharm. Journ. (4), *39*, 129 (1914). Colorimetrische Bestimmung: FELLENBERG, Mtteil. Lebensm.unt. u. Hyg., *6*, 254 (1915). — **12**) J. BERTRAM u. R. KÜRSTEN, Journ. prakt. Chem., *51*, 316 (1895). — **13**) H. THOMS u. R. BECKSTROEM, Ber. chem. Ges., *34*, 1021 (1901); Chemie von Asarylaldehyd: R. FABINGER u. T. SZÉKI, Ebenda, *39*, 1211 u. 1218 (1906). — **14**) F. W. SEMMLER u. B. ZAAR, Ber. chem. Ges., *44*, 52, 460, 815 (1911).

Konstitution $COH \cdot C \left\langle \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH \cdot CH_2 \end{matrix} \right\rangle CH . C \left\langle \begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \right.$ zukommt und der in interessanten Beziehungen zu den Terpenen der Limonenklasse steht:

Limonen: $CH_3 \cdot C \left\langle \begin{matrix} CH \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \right\rangle CH \cdot C \left\langle \begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \right.$

Es handelt sich um die d-Modifikation von Perilla-Aldehyd.

Ketone. Anisylketon $C_{10}H_{10}O_2$ von der Konstitution

$$CH_3O \cdot \langle \quad \rangle \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$$

ist von BOUCHARDAT und TARDY (1) aus russischem Anisöl angegeben worden. Es findet sich auch in Foeniculum und Illicium. Daß der Träger des Veilchenaromas im Rhizom von Iris florentina und in den Blüten von Viola odorata ein aromatisches Keton ist, wurde in den schönen Untersuchungen von TIEMANN und KRÜGER (2) nachgewiesen. Das Iron $C_{13}H_{20}O$ ist flüssig und entspricht in seinen Eigenschaften der Konstitutionsformel

$$\begin{array}{c} CH_3 \; CH_3 \\ \diagdown \diagup \\ C \\ HC \diagup \quad \diagdown CH \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ HC \diagdown \quad \diagup CH \cdot CH_3 \\ CH_2 \end{array}$$

TIEMANN (3) erwies ferner, daß man durch Kondensation von Citral (p. 631) mit Aceton in schwach alkalischer Lösung einen mit Iron isomeren veilchenartig riechenden Stoff, gleichfalls ketonartiger Natur erhält, das Pseudojonon. Dieses geht mit H_2SO_4 gekocht über in das cyclische Jonon, $C_{13}H_{20}O$, welches in zwei, durch die Lage der Doppelbindung unterschiedenen Formen bekannt ist: α- und β-Jonon (4). Jonon soll nach WALBAUM (5) im ätherischen Öl aus den Blüten von Acacia cavenia vorkommen, vielleicht auch bei Acacia Farnesiana.

Nach KRAEMER (6) haben folgende Pflanzen Veilchenduft: Aplotaxix Lappa Dec., Carlina gummifera Leers., Acacia homalophylla und Farnesiana, Albizzia lophanta, Acacia latronum, Dendrobium heterocarpum, Oncidium inosmum, Geonoma pumilum, Tritelia uniflora. Daß allenthalben Iron die Ursache des Aromas ist, dürfte kaum anzunehmen sein. Der Riechstoff der Tuberose soll nach VERLEY (7) ein dem Iron isomeres Keton $C_{13}H_{20}O$ sein, das Tuberon. Doch wurde diese Substanz in neuerer Zeit nicht wieder aufgefunden. Ferner ist hier zu erwähnen der Befund von Acetophenon

1) G. BOUCHARDAT, u. TARDY, Compt. rend., *122*, 198 (1896). — 2) F. TIEMANN u. P. KRÜGER, Ber. chem. Ges., *26*, 2675 (1893). FLÜCKIGER, Arch. Pharm., *208*, 481 (1876). — 3) TIEMANN, Ber. chem. Ges., *31*, 808 (1898). BARBIER u. BOUVEAULT, Bull. Soc. Chim. (3), *15*, 1002 (1896). PH. CHUIT, Chem. Zentr. (1904), I, 280. Umwandlung von Pseudojonon in Jonon: SCHULTZ u. GÖTTELMANN, Chem. Zentr., 1915, II, 1225. — 4) L. RUŽIČKA, Helv. chim. act., *2*, 352 (1919). — 5) H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., *68*, 235 (1903). — 6) H. KRAEMER, Amer. Journ. Pharm. (1895), p. 417. — 7) A. VERLEY, Bull. Soc. Chim. (3), *21*, 306 (1899). Vgl. auch A. HESSE, Ber. chem. Ges., *36*, 1459 (1903).

$C_6H_5 . CO . CH_3$ im ätherischen Öl von Cistus ladaniferus und creticus, den MASSON (**1**) verzeichnet. SEMMLER vermutet, daß viele ätherische Öle dieses Keton enthalten. Ortho-oxyacetophenon findet sich im ätherischen Öle des Holzes von Chione glabra (**2**). Ebenso dessen Methyläther. Phloracetophenon-Dimethyläther (Benzolring mit $CO \cdot CH_3$, $CH_3O \cdot$, $\cdot OH$, OCH_3) wurde entdeckt im Öl aus Blumea balsamifera (**3**). Auch in Xanthoxylum alatum und X. Aubertia, aber nicht im japan. Pfefferöl von Xanthoxyl. piperitum (**4**).

Schließlich sei hier auch das Acetovanillon erwähnt (Benzolring mit $CO \cdot CH_3$, $\cdot OCH_3$, OH), welches bei Apocynum cannabinum und androsaemifolium beobachtet worden ist (**5**).

Als „pungent principles" vereinigte THRESH (**6**) die aus Zingiberaceen stammenden scharf schmeckenden N-freien Stoffe „Gingerol" aus Ingwer, „Paradol" aus den Samen von Amomum Melegueta, dem ersten sehr ähnlich, und „Alpinol" aus dem Rhizom von Alpinia officinarum. GARNETT und GRIER (**7**) hielten das Gingerol für einen phenolartigen Stoff, hatten es aber ebensowenig als reine Substanz in Händen, wie THRESH. Nach NOMURA (**8**) ist dem Gingerol ein Keton $C_{11}H_{14}O_3$ zugrunde liegend, welches durch die Synthese als 4-Hydroxy-3-methoxyphenyläthylmethylketon erkannt wurde: Zingeron $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \langle \; \rangle OH$ (mit OCH_3 am Ring), farblose Krystalle, F 40—41°. LAPWORTH (**9**) bestätigte, daß das „Gingerol" ein Gemisch von Zingeron und n-Heptylaldehyd darstellt.

Säuren. Benzoesäure ist in Esterform ein häufiger Bestandteil von Secreten. Man kennt sie von Benzoeharz, Tolu- und Perubalsam, von Myrrhe, Storax, Canangaöl (**10**), hier 9,05% Benzoesäure, im Öl von Casimiroa edulis aus den Samen (**11**) usw. Benzoesäuremethylester in einer Cotorinde nach HESSE (**12**). Im Tolubalsam fand BUSSE (**13**) Benzylalkohol-

---

1) H. MASSON, Compt. rend., *154*, 517 (1912). — **2**) DUNSTAN u. HENRY, Journ. Chem. Soc., *75*, 68 (1898). — **3**) SCHIMMEL, Bericht April 1909. — **4**) H. THOMS, Arb. pharm. Inst. Berlin, *11*, 58 (1914). — **5**) FINNEMORE, Journ. Chem. Soc., *93*, 1513 (1908). MOORE, Ebenda, *95*, 734 (1909). — **6**) THRESH, Just Jahresber. 1879, I, 377; Ber. chem. Ges., *17*, Ref. p. 613 (1884). — **7**) H. GARNETT u. J. GRIER, Pharm. Journ. (4), *25*, 118 (1907); *29*, 159 (1909). — **8**) NOMURA, Journ. Chem. Soc., *111*, 769 (1917). — **9**) LAPWORTH, Ebenda, p. 777 u. 790 (1917). Unterschiede von Gingerol u. Paradol: NELSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 1466 (1917). — **10**) E. TASSILLY, Bull. Sci. Pharm., *17*, 20 (1910). — **11**) FR. B. POWER u. TH. CALLAN, Pharm. Journ. (4), *33*, 623 (1911). — **12**) O. HESSE, Journ. prakt. Chem., *72*, 243 (1905). — **13**) E. BUSSE, Ber. chem. Ges., *9*, 830 (1876).

benzoylester. Ob die alte Angabe von BRACONNOT (1), wonach Salvia Sclarea Benzoesäure enthält, richtig ist, wurde in neuerer Zeit nicht untersucht. Die Crithminsäure aus dem Öl der Früchte von Crithmum maritimum ist identisch mit Paratoluylsäure (2). Kleine Mengen von Salicylsäure sind wohl in ätherischen Ölen verbreitet. Angaben lauten für das Öl aus den Früchten von Pittosporum undulatum (3), Hedeoma pulegoides (4), Blüten von Cheiranthus (5), von Acacia Farnesiana (6), Calycanthus (7). Salicylsäure-Methylester, der schon an anderer Stelle besprochen erscheint, ist als Bestandteil ätherischer Öle häufig beobachtet. Bildet in dem Öl von Gaultheria punctata 97,9% aller Bestandteile (8); ist im Nelkenöl zugegen (9) und im ätherischen Öl aus den Blättern der Acacia Farnesiana (6), sowie zu 8% in jenem der Acacia cavenia. Zimtsäure ist besonders als Ester von Benzyl- oder Cinnamylalkohol, auch als Äthylester, ein häufiger Bestandteil von Secreten. In Cinnamomum Cassia (10). Nach KUHN (11) ist Zimtsäure in den Blättern von Cinnamomum vorhanden. Zimtsäure bei Myrospermum: STIEREN (12), in Benzoeharzsorten: KOLBE und LAUTEMANN (13). Zimtsäurecinnamylester im Styrax: STRECKER (14); daselbst kommt nach MILLER (15) auch der Phenylpropylester der Zimtsäure vor. Zimtsäurebenzylester im Tolubalsam: BUSSE (16), im Perubalsam: KACHLER (17). Verbreitet, auch als Hauptbestandteil gewisser Secrete, ist Methoxyzimtsäure. Das ätherische Öl aus dem Rhizom von Alpinia Galanga enthält 48% Zimtsäuremethylester (18). Bei Kämpferia Galanga L. findet sich nach ROMBURGH (19) der Äthylester der Paramethoxyzimtsäure $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5$. In Leptandra virginica Mutt. enthält das ätherische Öl des Rhizoms nach POWER und ROGERSON (20) Paramethoxyzimtsäure, 3,4-Dimethoxyzimtsäure und eine Zimtsäure liefernde Substanz. 87% Zimtsäuremethylester in Ocimum canum, Blätter: ROURE-BERTRAND (21). Allozimtsäure in Alpinia malaccensis (22). 25% Zimtsäure, zum größten Teile in Esterform im weißen Perubalsam von HONDURAS (23).

Ferner zu erwähnen Methylhomoanissäure in dem Öl aus den Blättern von Ocimum sanctum (24). Paraoxyphenylessigsäure in der Wurzel von Taraxacum (25). Cumarin im Zimtöl von Cinnamomum

1) BRACONNOT, Ann. de Chim., *65*, 277 (1808). — 2) M. DELÉPINE, Compt. rend., *150*, 1061 (1910); Bull. Soc. Chim. (4), *7*, 468 (1910). — 3) FR. B. POWER u. FR. TUTIN, Journ. Chem. Soc., *89*, 1083 (1906). — 4) M. BARROWCLIFF, Ebenda, *91*, 875 (1907). — 5) E. KUMMERT, Chem.-Ztg., *35*, 667 (1911). — 6) H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., *68*, 235 (1903). — 7) MILLER, TAYLOR u. ESKEW, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 2182 (1914). — 8) SCHIMMEL, Bericht April 1912. Konstanten: G. M. BERINGER, Amer. Drugg., *57*, 6 (1910). — 9) H. MASSON, Compt. rend., *149*, 795 (1909). — 10) DODGE u. SHERNDAL, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 1055 (1915). — 11) N. A. KUHN, Amer. Journ. Pharm., *49*, 12 (1877). — 12) H. STIEREN, Just (1885), I, 64. — 13) KOLBE u. LAUTERMANN, Lieb. Ann., *125*, 113; *129*, 136. — 14) A. STRECKER, Ebenda, *70*, 11 (1849); *74*, 112 (1850). GÖSSMANN, Ebenda, *99*, 376 (1856). — 15) W. v. MILLER, Ber. chem. Ges., *9*, 275 (1876); Lieb. Ann., *188*, 184; *189*, 338 (1877). — 16) E. BUSSE, Ber. chem. Ges., *9*, 830 (1876). — 17) J. KACHLER, Ebenda, *2*, 512 (1869). Das Cinnamein von FRÉMY ist ein Gemisch wechselnder Mengen von Benzoesäurebenzylester und Zimtsäurebenzylester: A. TSCHIRCH, Schweiz. Woch.sch. Pharm. (1899), Nr. 43. — 18) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1910, April 1911. — 19) P. VAN ROMBURGH, Bot. Zentr., *90*, 139 (1902). — 20) FR. B. POWER u. H. ROGERSON, Journ. Chem. Soc., *97*, 1944 (1910). — 21) ROURE-BERTRAND f., Berichte (3), *8*, 18 (1913). SCHIMMEL, Bericht April 1914. — 22) Ebenda, Okt. 1913. — 23) A. HELLSTRÖM, Arch. Pharm., *243*, 218 (1905). — 24) R. F. BACON, The Philipp. Journ. Sci., *5*, A, 257 (1910). — 25) FR. B. POWER u. H. BROWNING jun., Journ. Chem. Soc., *101*, 2411 (1912).

Cassia (**1**). Paracumarsäure fanden BAMBERGER und TSCHIRCH (**2**) im Xanthorrhoeaharz. Dioxycumarinabkömmlinge finden sich in Citrusölen. Dahin gehört das von E. SCHMIDT (**3**) studierte Citropten, ferner auch das Bergapten $C_{12}H_8O_4$, dessen Konstitution durch die Arbeiten von POMERANZ und THOMS (**4**) als Cumarin-Cumaronderivat der Konstitution

OCH_3

CH · ⬡ · CH : CH
HC · O · ⬡ · O · CO

aufgeklärt worden ist. Isomer mit Bergapten ist das aus einer anderen Rutacee, Fagara xanthoxyloides, in der Wurzelrinde nach THOMS (**5**) vorkommende Xanthotoxin, für welches die Konstitution

OCH_3

CH< O · ⬡ · O · CO
HC · ⬡ · CH : CH

festgestellt worden ist. Ruta graveolens lieferte aus den Früchten Bergapten, R. chalepensis bei der gleichen Behandlung Xanthotoxin (**6**). Als Begleitstoff des Bergaptens haben SODEN und ROJAHN (**7**) das cumarinartige Bergaptin angegeben.

Phenylessigsäure ⬡ · CH_2 · COOH im Nachlaufe des japanischen Pfefferminzöls nach WALBAUM (**8**).

Phenylpropionsäure ⬡ · CH_2 · CH_2 · COOH findet sich im Liquidambarsecrete, nach SCHIMMEL (**9**) als Essigsäureverbindung auch im Cassiazimtöl. Chemische Angaben über Phenylpropionsäure und Phenylessigsäure sind bei SALKOWSKI (**10**) einzusehen. Anthranilsäure oder Ortho-Aminobenzoesäure wurde in Form ihres Methylesters

⬡ · $COOCH_3$
NH_2

zuerst im ätherischen Öle aus Citrusblüten nachgewiesen: WALBAUM, ERDMANN (**11**). Anthranilsäuremethylester ist im käuflichen Jasminblütenöl vorhanden. HESSE (**12**) behauptete, daß frische Jasminblüten die Substanz nicht enthielten, sondern daß der Anthranilsäureester sich erst während der „Enfleurage" der Blüten bilde. Durch Licht-

---

1) DODGE u. SHERNDAL, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 1055 (1915). — **2**) M. BAMBERGER, Monatsh. Chem., *14*, 333 (1893). TSCHIRCH, Die Harze, 2. Aufl. (1906). — **3**) E. SCHMIDT, Chem. Zentr. (1901), II, 809. — **4**) C. POMERANZ, Monatsh. Chem., *12*, 379 (1891). H. THOMS u. E. BAETCKE, Ber. chem. Ges., *45*, 3705 (1912). — **5**) H. THOMS, Ebenda, *44*, 3325 (1911). — **6**) W. BRANDT, Arb. pharm. Inst. Berlin, *11*, 82 (1914). — **7**) H. v. SODEN u. W. ROJAHN, Chem. Zentr. (1901), II, 930. — **8**) H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., *96*, 245 (1918). — **9**) SCHIMMEL, Chem.-Ztg., *13*, 1357 (1889). — **10**) E. SALKOWSKI, Ztsch. physiol. Chem., *10*, 150 (1886). — **11**) H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., *59*, 350 (1899). E. u. H. ERDMANN, Ber. chem. Ges., *32*, 1213 (1899). SCHIMMEL, Chem. Zentr. (1900), I, 906, II, 969. — **12**) A. HESSE, Ber. chem. Ges., *32*, 2611 (1899); *33*, 1585; *34*, 291; *37*, 1457 (1904); Chem. Zentr. (1899), II, 994; (1902), I, 313.

wirkung wird aus α-Methylindol viel Anthranilsäure gebildet (**1**). GULLI (**2**) wies Anthranilsäuremethylester im Öl aus Bergamotte-Blättern nach; Anthranilsäure und deren Methylester in den Blüten von Cheiranthus Cheiri (**3**); Anthranilsäuremethylester in den Blüten von Robinia Pseudacacia (**4**) und im Öl aus Michelia Champaca (**5**). Der Methylester der

Methylanthranilsäure (Benzolring $\cdot COOCH_3$, $NHCH$) findet sich nach WALBAUM und CHARABOT (**6**) in Früchten und Blättern von Citrus madurensis Lour., des Mandarinenbaumes. Im flüchtigen Öl der Knollen von Kaempferia ethelae (**7**). Zur Erkennung und zum Nachweise des Anthranilsäuremethylesters empfahl ERDMANN (**8**) die Lösung des diazotierten Esters mit β-Naphtol zu titrieren; der entstehende Farbstoff fällt als unlöslicher Niederschlag aus.

Die von Myristicol abzuleitende Myristicinsäure, sowie Apiolsäure sind durch BIGNAMI und TESTONI (**9**) für Petroselinumöl angegeben. In der Muskatnuß findet sich außer Myristicol nur die Fettsäure $C_{14}H_{28}O_2$, Myristinsäure (**10**). Im Nachlaufe und im Destillationsrückstande des Öles aus Apium graveolens fanden CIAMICIAN und SILBER (**11**) eine lactonartige Substanz, das sellerieartig riechende ölige Sedanolid $C_{12}H_{18}O_2$. Dieses liefert bei Verseifung Sedanolsäure $C_{12}H_{20}O_3$ und Sedanonsäure $C_{12}H_{18}O_3$. Die Sedanolsäure ist die zum Sedanolid gehörige Oxysäure, Sedanonsäure stellt eine ungesättigte Ketosäure dar.

Sedanonsäure	Sedanolsäure	Sedanolid
CH_2	CH	CH
H_2C $CH\cdot CO\cdot C_4H_9$	H_2C $C\cdot CHOH\cdot C_4H_9$	H_2C $C\cdot CH\cdot C_4H_9$
H_2C $C\cdot COOH$	H_2C $CH\cdot COOH$	H_2C $CH\cdot CO\cdot O$
CH	CH_2	CH_2

Selleriesamenöl enthält 2,5—3% Sedanolid und 0,5% Sedanonsäureanhydrid (**12**).

§ 5.

Terpengruppe: Aliphatische Terpene.

Als aliphatische Terpene faßt man nach SEMMLERS Vorgang eine Reihe von merkwürdigen, in Secreten weit verbreiteten Substanzen zusammen, welche der den echten Terpenen cyclischer Struktur eigenen Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ oder $C_{10}H_{18}O$ entsprechen, auch sehr leicht in

---

1) BAUDISCH u. Baron HOSCHEK, Ber. chem. Ges., *49*, 2579 (1916). — **2**) GULLI, Chem. Zentr. (1902), II, 1207. — **3**) E. KUMMERT, Chem.-Ztg., *35*, 667 (1911). — **4**) F. ELZE, Ebenda, *34*, 814 (1910). — **5**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1906. B. T. BROOKS, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1763 (1911). — **6**) H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., *62*, 135 (1900). E. CHARABOT, Compt. rend., *135*, 580 (1902). — **7**) GOULDING u. ROBERTS, Journ. Chem. Soc., *107*, 314 (1915). — **8**) E. ERDMANN, Ber. chem. Ges., *35*, 24 (1902). A. HESSE u. ZEITSCHEL, Ebenda, 2355; *34*, 296 (1901). — **9**) C. BIGNAMI u. G. TESTONI, Gazz. chim. ital., *30*, I, 240 (1900). — **10**) FR. B. POWER u. A. H. SALWAY, Journ. Chem. Soc.., *91*, 2037 (1907). — **11**) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. chem. Ges., *30*, 492, 1419, 1427 (1897). — **12**) SCHIMMEL, Bericht April 1910.

echte Cycloterpene übergehen, aber eine offene Kohlenstoffkette besitzen. Man kennt unter ihnen sowohl Kohlenwasserstoffe, wie Myrcen und Ocimen, Alkohole wie Nerol, Linalool, als auch Aldehyde wie Citral, und Ketone wie das Methylheptenon.

Die ersten Stoffe aus dieser Gruppe lernte man von den Secreten einiger Gräser aus der Verwandtschaft der Gattung Andropogon, aus dem Rosenöl, Corianderöl und anderen ätherischen Ölen kennen. Aus dem Öl von Andropogon schoenanthus hatten schon OPPENHEIM und PFAFF (**1**) durch Reduktion Cymol gewonnen; sonst war aber bis in die neuere Zeit von diesen ätherischen Ölen keine sichere chemische Kenntnis gewonnen worden. In das Jahr 1890 fällt die Entdeckung des aldehydischen Citrals [SCHIMMEL (**2**)], als Träger des Aromas der Citronen, ferner die Auffindung von DODGE (**3**), daß man auch aus Citronellgrasöl einen aliphatischen Aldehyd darstellen kann, das Citronellal, endlich die Konstatierung von ungesättigten Fettalkoholen von der Zusammensetzung der Terpenalkohole im Rosenöl durch POLECK und MARKOWNIKOW (**4**). Große Verdienste um die Klärung aller dieser Substanzen erwarb sich SEMMLER (**5**), welcher bei seinen Forschungen von dem ätherischen Öle des Andropogon schoenanthus, dem indischen Geraniumöl, ausging. Als Hauptbestandteil dieses Öles wurde ein aliphatischer einwertiger Alkohol, das Geraniol, erkannt, $C_{10}H_{18}O$, in welchem zwei Doppelbindungen anzunehmen sind. Durch Oxydation mit Chromsäure ließ sich der zugehörige Aldehyd und die zugehörige Säure gewinnen. Ersterer erwies sich identisch mit dem Citral der Citrusfruchtschalen. Geranial oder Citral mit $KHSO_4$ erwärmt, lieferte glatt Cymol. Letzteres läßt sich deswegen als Anhydrocitral auffassen. Den Übergang in Cymol stellte SEMMLER folgendermaßen dar:

$$\text{Citral:}\quad CH_3 \cdot C \begin{cases} CH \cdot COH \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{cases} CH : C \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$$

$$\text{Cymol:}\quad CH_3 \cdot C \begin{cases} CH \cdot CH \\ CH : CH \end{cases} C \cdot CH \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$$

Auf diesem Wege gelangte SEMMLER zu der erwähnten Auffassung, daß Geraniol, Citral, aber auch die nahestehenden Alkohole Coriandrol und Linalool, die Rosenölstoffe, das Citronellal, am besten als eine neue olefinische Klasse der Terpene mit offener Kohlenstoffkette aufzufassen seien. Diese Theorie hat sich als fruchtbar erwiesen. BERTRAM und WALBAUM (**6**) zeigten, daß Geraniol, noch besser Linalool, durch Wasserabspaltung Dipenten und Terpinen liefern. STEPHAN (**7**) bewies, daß man durch Behandlung mit Ameisensäure die beiden genannten Alkohole in Terpineol überführen kann:

$$CH_3 \cdot C \begin{cases} CH \cdot CH_2OH \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2 \end{cases} \rightarrow CH_3 \cdot C(OH) \begin{cases} CH(CO \cdot R) \cdot CH_2OH \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COR) \cdot C(OH)(CH_3)_2 \end{cases}$$

$$\rightarrow CH_3 \cdot C \begin{cases} CH \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{cases} CH \cdot C(OH) \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$$

---

1) OPPENHEIM u. PFAFF, Ber. chem. Ges., *7*, 625 (1874). Über Rosenöl früher GÖBEL, Schweigg. Journ., *58*, 473 (1830). FLÜCKIGER, Arch. Pharm., *223*, 185 (1885). Ostind. Grasöl: STENHOUSE, Lieb. Ann., *50*, 157 (1844). KREMERS, Chem. Zentr. (1898), I, 898. Corianderöl: KAWALIER, Lieb. Ann., *84*, 351 (1852). — **2**) SCHIMMEL, Bericht 1890, p. 51. — **3**) F. D. DODGE, Chem. Zentr. (1890), I, 127; (1891), I, 88. — **4**) POLECK, Ber. chem. Ges., *23*, 3554 (1890). W. MARKOWNIKOW, Ebenda, p. 3191. — **5**) F. W. SEMMLER, Ebenda, *23*, 1098, 2965, 3556 (1890); *24*, 201, 682 (1891). — **6**) BERTRAM u. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., *45*, 590. — **7**) STEPHAN, Ebenda, *58*, 109 (1898); *60*, 244 (1899).

Die isomeren Olefinterpene sind oft schwierig zu unterscheiden. So hatte ECKARDT (1) für das Rosenöl einen besonderen Alkohol Rhodinol angenommen, während BERTRAM und GILDEMEISTER (2), denen sich die neueren Autoren meist anschließen, Rhodinol und Geraniol für identisch halten. MARKOWNIKOW und REFORMATZKY (3) wollten außer Rhodinol noch einen weiteren Alkohol $C_{10}H_{20}O$, Roseol, im Rosenöl unterscheiden. Fraglich ist auch die Existenz des von HESSE (4) aus Geraniumölsorten unterschiedenen „Reuniols".

Von den beiden bisher bekannten Kohlenwasserstoffen aus der aliphatischen Terpenklasse ist das Myrcen $C_{10}H_{16}$ ziemlich verbreitet: im Bayöl aus Pimenta acris (5); vielleicht in den Blättern von Sassafras officinale; in Lippia citriodora (6), im Hopfen (7); wahrscheinlich im Esdragonöl aus Artemisia Dracunculus (8), und im Linaloeöl (9); in Verbena triphylla (10), im Öl von Barosma venustum 35% Myrcen und 15% Myrcenol (11), im Galbanumöl nach SEMMLER (12). Die Chemie des Myrcens wurde von SEMMLER sowie von BARBIER (13) näher studiert. Bei der Oxydation entsteht im Gegensatze zu der Angabe von KLEBER kein Linalool, sondern ein differenter Alkohol Myrcenol, der auch im Barosmaöl seither als natürlich gebildeter Pflanzenstoff bekannt geworden ist.

Myrcenol liefert bei der Oxydation nicht Citral. Man teilt dem Myrcen die nachfolgenden Formelbilder zu, wozu zu bemerken ist, daß wahrscheinlich zwei Myrcene dieser Formen natürlich gebildet vorkommen dürften.

$$CH_2:C\begin{cases}CH:CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{cases}\!\!\!\cdot CH_2\cdot C\begin{cases}CH_3\\CH_2\end{cases};\quad CH_2:C\begin{cases}CH:CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{cases}\!\!\!\cdot CH:C\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$$

Das Ocimen, aus Basilicumölen zu gewinnen, ist nach ENKLAARS (14) von Myrcen verschieden. Es enthält drei Doppelbindungen und entspricht vielleicht dem Formelbilde: $CH_3\cdot C\begin{cases}CH:CH_2\\CH\cdot CH_2\end{cases}\!\!\!\cdot CH:C\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$

Von den aliphatischen Terpenalkoholen kennt man am längsten das Geraniol. Es ist sowohl in freiem Zustande, als Ester, besonders an Essigsäure gebunden, ein weitverbreiteter Bestandteil pflanzlicher Secrete. Von Coniferen enthalten es Juniperus Sabina (15), nach SMITH (16) australische Callitris-Arten und Actinostrobus pyramidalis. Es ist ein wichtiger Bestandteil der meisten indischen Grasöle: im Öl aus Cymbopogon coloratus Stpf. zu

---

1) U. ECKART, Ber. chem. Ges., *24*, 4205 (1891); Arch. Pharm., *229*, 355 (1891). — 2) BERTRAM u. GILDEMEISTER, Journ. prakt. Chem., *49*, 185 (1894). PH. BARBIER, Bull. Soc. Chim. (3), *9*, 998 (1893). — 3) W. MARKOWNIKOW u. REFORMATZKY, Journ. prakt. Chem., *48*, 293 (1893); Chem. Zentr. (1893), I, 985; Journ. russ. phys.chem. Ges. (1894), I, 197. — 4) A. HESSE, Journ. prakt. Chem., *50*, 472 (1894). Vgl. ERDMANN u. HUTH, Ebenda, *53*, 42 (1896). — 5) POWER u. KLEBER, Pharm. Rdsch. (1895); Chem. Zentr. (1897), II, 42. — 6) PH. BARBIER, Compt. rend., *132*, 1048 (1901); Bull. Soc. Chim. (3), *25*, 687 (1901). — 7) A. C. CHAPMAN, Proc. Chem. Soc., *19*, 72 (1903). F. W. SEMMLER u. E. W. MAYER, Ber. chem. Ges., *44*, 2009 (1911). F. RABAK, Journ. Agric. Res. Dept. Agr. Washington, *2*, 115 (1914). — 8) M. DAUFRESNE, Bull. Sci. Pharm., *15*, 11 (1908); Compt. rend., *145*, 875 (1907). — 9) SCHIMMEL, Bericht April 1909. — 10) E. CHARABOT u. G. LALOUE, Compt. rend., 15. April u. 16. Juli 1907. — 11) H. R. JENSEN, Pharm. Journ. (4), *36*, 60 (1913). GOULDING u. ROBERTS, Journ. Chem. Soc., *105*, 2613 (1914). — 12) F. W. SEMMLER u. K. G. JONAS, Ber. chem. Ges., *47*, 2068 (1914). — 13) SEMMLER, Ebenda, *34*, 3122 (1901); *46*, 1566 (1913). PH. BARBIER, Compt. rend., *132*, 1048 (1901). — 14) C. J. ENKLAARS, Kgl. Akad. Amsterdam (1904); Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *26*, 157 (1907); *27*, 422 (1908). P. VAN ROMBURGH, Kon. Ak. Wet. Amsterdam, 6. Mai 1909. — 15) F. ELZE, Chem.-Ztg., *34*, 767 (1910). — 16) H. G. SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind., *30*, 1353 (1912).

15,6% (**1**); 36,35% im Citronellöl aus Neuguinea (**2**); Citronellöl von den Südseeinseln (**3**); Citronellöl von Java (**4**) enthält 26,0%—44,4% Geraniol; Citronellöl von Ceylon 26,7—38,8%. Die Stammpflanzen sind nach STAPF verschiedene Cymbopogon-Arten: C. Nardus Rendl., Martini Stpf., citratus Stpf., flexuosus Stpf. Bei Lauraceen kommt Geraniol häufig vor: im Öl aus den Blättern von Laurus nobilis (**5**), im Holze der Cryptocarya pretiosa Mart. Geranylbenzoat (**6**); in Sassafras officinale; in den Früchten der Tetranthera polyantha enthält das ätherische Öl 19,4% Geraniol (**7**); im japanischen Kuromoji-Öl aus Lindera sericea Bl. Geranylacetat (**8**); das von Ocotea caudata Mez. stammende Cayenne-Linaloeöl dürfte im Gegensatze zu den von Bursera stammenden Linaloeölsorten kein Geraniol führen. Geraniol sodann im Ylangöl aus Cananga odorata (**9**). Im Öl der Cheiranthusblüten (**10**). Aus Michelia Champaca (**11**). Im Öl von Myristica officinalis (**12**); in Asarum canadense (**13**). Im Rosenblütenöl (**14**). Blüten der Acacia cavenia (**15**). In den „Geraniumölen" von Pelargonium roseum W., odoratissimum W. und capitatum Ait. Hier Geranyltiglinsäureester (**16**), auch Caprinyl- und Capronylester; in P. odoratissimum auch Geraniolglucosid (**17**). Im japanischen Pfefferöl (Xanthoxylum piperitum) (**18**). Verbreitet in den Citrusölen, Orangen- und Citronenbaum (**19**), Citrus decumana (**20**); die relative Menge des veresterten Geraniols ist im Herbst bei Citrus größer als im Frühling (**21**). Die Angaben über Geraniol in Linaloeöl (**22**) beziehen sich wahrscheinlich nur auf die von Bursera Delpechiana Poiss. und anderen Bursera-Arten gewonnenen Sorten. Bei Myrtaceen: im Öl von Leptospermum-Arten Geraniol frei 9,7% und als Acetylester 5,35% (**23**). Bei Darwinia taxifolia und fascicularis (**24**). In Eucalyptusölen mitunter sehr viel Geraniol: bei Eu. Mac Arthuri 60% Geranylacetat und 10,6% Geraniol (**25**); bei Eu. Staigeriana 8% Geranylacetat und 12,7% freies Geraniol (**26**); im ätherischen Öl der Rinde; in den Blättern von Eu. acaciiformis wahrscheinlich Geranylacetat (**27**), desgleichen in Eu. acervula, Muelleri und urnigera (**28**). In Ölen aus der nahe verwandten Gattung Ango-

---

1) ANON., Bull. Imper. Instit., *10*, 27 (1912). — **2**) H. HAENSEL, Bericht April bis Sept. 1907. — **3**) SCHIMMEL, Bericht April 1909. — **4**) Ebenda, April 1910, Okt. 1912, Okt. 1914. Aus Cymbogon javanensis nach HOFMAN, Pharm. Weekbl., *56*, 1279 (1919) ein Öl von 48,2% Gesamtgeraniol. — **5**) H. THOMS u. B. MOLLE, Arch. Pharm., *242*, 161 (1904). — **6**) G. LALOUE, Bull. Soc. Chim. (4), *11*, 602 (1912). — **7**) ROURE-BERTRAND, Bericht (2), *6*, 15 (1907). — **8**) SCHIMMEL, Chem. Zentr., 1907, I, 1413. — **9**) R. F. BACON, The Philipp. Journ. Sci., *3*, 65 (1908). E. TASSILLY, Bull. Sci. Pharm., *17*, 20 (1910). — **10**) E. KUMMERT, Chem.-Ztg., *35*, 667 (1911). — **11**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1907. — **12**) POWER u. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *91*, 2037 (1907). — **13**) POWER u. LEES, Ebenda, *81*, 59 (1902). — **14**) ECKART, Arch. Pharm., *229*, 355; Ber. chem. Ges., *24*, 2405 (1891). Ungarische Ölrosen: K. IRK, Pharm. Zentr. Halle, *54*, 591 (1913). Kaukasisches Rosenöl 41,44%: ROURE-BERTRAND, Chem. Zentr., 1914, II, 933. Deutsches Rosenöl: ELZE, Chem.-Ztg.. *43*, 747 (1919). — **15**) H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., *68*, 235 (1903). — **16**) E. CHARABOT, Bull. Soc. Chim. (3), *17*, 489 (1897). SCHIMMEL, Bericht Okt. 1913. W. H. SIMMONS, Pharm. Journ. (4), *37*, 143 (1913). G. AUSTERWEIL u. G. COCHIN, Compt. rend., *151*, 440 (1910). — **17**) E. BOURQUELOT u. M. BRIDEL, Ebenda, *157*, 72 (1913). — **18**) DURUTTIS, Arb. Pharm. Inst. Berlin, *11*, 60 (1914). — **19**) G. LITTERER, Bull. Soc. Chim. (3), *33*, 1079, 1081 (1905). — **20**) ZOLLER, Journ. Ind. Eng. Chem., *10*, 364 (1916). — **21**) ROURE-BERTRAND f., Bericht (3), *1*, 48 (1910). — **22**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1905. ROURE-BERTRAND, Bericht (2), *8*, 18. SCHIMMEL, Bericht April 1909. — **23**) B. T. BAKER u. H. G. SMITH, Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, Dec. 1905. — **24**) SCHIMMEL, Chem. Zentr. (1900), II, 969. — **25**) SCHIMMEL, Ebenda (1900), I, 906. H. G. SMITH, Chem. News, *83*, 5 (1901); Journ. Soc. Chem. Ind., *26*, 851 (1907). — **26**) R. T. BAKER u. H. G. SMITH, Pharm. Journ. (4), *22*, 571 (1906). — **27**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1912. BAKER u. SMITH, Journ. Proc. Roy. Soc., N. S. Wales, *45*, 267 u. 365 (1913). — **28**) BAKER u. SMITH, Proc. Roy. Soc. Tasman., April 1913, p. 139.

phora Geraniol als Valerian- und Essigsäureester (**1**). Bei Umbelliferen ist Geraniol nur für Coriandrum angegeben (**2**). In Verbena triphylla (**3**); bei Labiaten in Lavandula und Prostanthera cineolifera (**4**).

Zur Geraniolbestimmung vgl. Angaben von DUPONT und LABAUNE (**5**). Geranylacetat läßt sich mit alkoholischer Lauge titrieren (**6**). Die höchsten Zahlen ergab das Lemongrasöl von Cymbopogon citratus: nach BARBIER 75% Geraniol (**7**). Aus Grasölen hatte schon 1871 JACOBSEN (**8**) Geraniol bekannt gemacht und dasselbe richtig als Alkohol bezeichnet. SEMMLER bewies, daß der aus Geraniol darstellbare Aldehyd mit Citral identisch ist. Daher werden dem Geraniol (**9**) die nachstehenden beiden Formen zuzusprechen sein: $C_{10}H_{18}O$

$$CH_3\cdot C\begin{cases}CH\cdot CH_2OH \\ CH_2\cdot CH_2\end{cases}CH_2\cdot C\begin{cases}CH_3 \\ CH_2\end{cases} \text{ und } CH_3\cdot C\begin{cases}CH\cdot CH_2OH \\ CH_2\cdot CH_2\end{cases}CH:C\begin{cases}CH_3 \\ CH_3\end{cases}$$

Mit Wasser auf 200° erhitzt, läßt sich das Geraniol zu Linalool umlagern (**10**). Oxydation der Geraniols mit Permanganat und sodann mit Chromsäuregemisch führt Geraniol glatt über in Aceton, Lävulinsäure und Oxalsäure: TIEMANN und SEMMLER (**11**). Nach FLATEAU und LABBÉ (**12**) läßt sich Geraniol vom Citronellol rein abtrennen durch Herstellung der Silbersalze der Alkylphthalsäureester. Das „Licarhodol" von BARBIER und BOUVEAULT (**13**) ist nach TIEMANN ein Gemenge von Linalool, Geraniol und Terpineol.

Ein zweiter in den Pelargoniumölen und im Rosenöl vorhandener Alkohol, das Citronellol $C_{10}H_{20}O$, hat durch die Schwierigkeiten seiner Abtrennung vom Geraniol mehrfache irrige Angaben über die in den genannten Ölen vorkommenden Alkohole verursacht. Sowohl das von HESSE (**14**) aus Réunion-Geraniumöl beschriebene „Réuniol", als die als „Roseol" beschriebenen Präparate waren Gemische von Citronellol mit Geraniol. BERTRAM und GILDEMEISTER (**15**) zeigten, daß die Pelargoniumöle außer Geraniol noch einen zweiten Alkohol führen, für welchen WALLACH und NASCHOLD (**16**) die Formel $C_{10}H_{20}O$ festlegten und sicherstellten, daß er bei der Oxydation nur wenig Aldehyd liefert. Für Rosenöl hatte schon früher MARKOWNIKOW einen Alkohol der gleichen Formel angegeben.

Citronellol ist in zwei optisch aktiven Modifikationen bekannt. Das Réuniol von HESSE scheint ein Gemenge von d- und l-Citronellol gewesen

---

1) H. G. SMITH, Journ. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, *47*, 106 (1914). — **2**) H. WALBAUM u. W. MÜLLER, Wallach-Festschrift (1909), p. 654. — **3**) E. CHARABOT u. LALOUE, Compt. rend., 15. April 1907; 16. Juli 1907. — **4**) BAKER u. SMITH, Journ. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, *46*, I, 103 (1914). — **5**) J. DUPONT u. L. LABAUNE, Wiss. Berichte v. Grasse (3), *5*, 3 (1912). — **6**) Verseifungsgeschwindigkeit: BARILLET u. BERTHELÉ, Bull. Soc. Chim. (4), *17*, 20 (1915). — **7**) PH. BARBIER, Compt. rend., *117*, 120 (1893). — **8**) O. JACOBSEN, Lieb. Ann., *157*, 232 (1871). — **9**) TIEMANN, Ber. chem. Ges., *31*, 808 (1898). Synthese: L. BOUVEAULT u. GOURMAND, Compt. rend., *138*, 1699 (1904). — **10**) Hierzu DUPONT u. LABAUNE, Chem. Zentr., 1914, II, 932. — **11**) TIEMANN u. SEMMLER, Ber. chem. Ges., *28*, 2126. BARBIER u. BOUVEAULT, Compt. rend., *118*, 1154 (1894). — Geranylchlorid: M. O. FORSTER u. D. CARDWELL, Chem. Zentr., 1913, II, 1301. Cyclogeraniumsäurederivate: L. BOUVEAULT, Bull. Soc. Chim. (4), *7*, 350 (1910). Kondensationsprodukte identisch mit jenen von Linalool: J. DUPONT u. L. LABAUNE, Bericht von ROURE-BERTRAND (3), *3*, 3 (1911). — **12**) J. FLATEAU u. LABBÉ, Compt. rend., *126*, 1725 (1898); Bull. Soc. Chim. (3), *19*, 83, 635 (1898). — **13**) PH. BARBIER u. L. BOUVEAULT, Compt. rend., *118*, 1208 (1894); *122*, 842 (1896). TIEMANN, l. c. BERTRAM u. GILDEMEISTER, Journ. prakt. Chem., *53*, 225 (1896). — **14**) A. HESSE, Ebenda, *50*, 472 (1894). — **15**) J. BERTRAM u. GILDEMEISTER, Ebenda, *53*, 225 (1896). — **16**) O. WALLACH u. NASCHOLD, Chem. Zentr. (1896), I, 809. Zur Rhodinolfrage: PH. BARBIER u. R. LOCQUIN, Compt. rend., *157*, 1114 (1913).

zu sein. Im Rosenöl soll sich l-Citronellol finden: WALBAUM und STEPHAN (1). BARBIER hält jedoch daran fest, daß außerdem ein dem Citronellol isomerer Alkohol, Rhodinol, anzunehmen ist, dessen Aldehyd Rhodinal vom Citronellal verschieden ist. Es handelt sich um l-Rhodinol. Dieser Auffassung ist auch HARRIES (2) beigetreten. Die Isomerie von Citronellol und Rhodinol dürfte in der bei Terpenen weitverbreiteten Differenz in den Gruppen $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2-$ und $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C:CH-CH_2-$ liegen. HARRIES unterschied die Verbindungen mit Isopropylgruppe als „Rhodinareihe" von der anderen als „Citronellareihe". Dem Citronellol kommt somit die Konstitution $CH_2OH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}$ zu, dem Rhodinol aber: $CH_2OH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$. Rhodinol ist bisher nur vom Rosenöl angegeben. Doch bedürfen die Angaben der Literatur einer Revision (3). Außer von Pelargoniumölen (4) ist d-Citronellol angeführt von Grasölen: Citronellöl (5), hier als Essigsäure- und Buttersäureester; im Öl aus Cymbopogon coloratus angeblich 45,7—49,5% d-Citronellol (6). Vielleicht im Öl aus Piper Volkensii (7). In spanischem Verbenaöl (8). Citronellol steht im Zusammenhang mit der Isopulegongruppe, Rhodinol mit der Menthongruppe.

Ein fernerer primärer Olefinalkohol ist nach FRANCESCONI und SERNAGIOTTO (9) das Bupleurol $C_{10}H_{20}O$ aus Bupleurum fruticosum, als dessen Konstitution wegen der voraussichtlich vorhandenen genetischen Beziehungen zum gleichzeitig vorhandenen β-Phellandren die Formel

$$CH_2:C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2OH\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!\!\diagup CH_2\cdot CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$ in Betracht kommt.

Höchst verbreitet ist ein weiterer Olefinterpenalkohol, das Linalool, genannt nach seinem Vorkommen im Linaloeöl des Handels, in dem es zuerst aufgefunden worden ist (10). Man kennt es gleichfalls in zwei optischaktiven Modifikationen, von denen das l-Linalool besonders oft natürlich vorkommt. Neben freiem Linalool findet sich dessen Essigsäureester sehr häufig. Von Coniferen kennt man Linalool gar nicht. Bei Monocotyledonen ist es als Nebenbestandteil im Citronellöl, vielleicht auch im Lemongrasöl, vorhanden. Im flüchtigen Öl der Knollen von Kaempferia ethelae (11). Im Öl von Myrica Gale 14,4% Gesamtlinalool, ein großer Teil davon als Ester (12). Im Santalumöl Linalylacetat und Linalool (13). In Asarum

---

1) H. WALBAUM u. K. STEPHAN, Ber. chem. Ges., *33*, 2306 (1900). TIEMANN u. SCHMIDT, Ebenda, *29*, 922 (1896). BOUVEAULT, Bull. Soc. Chim. (3), *23*, 458 (1900). — 2) C. HARRIES u. A. HIMMELMANN, Ber. chem. Ges., *41*, 2187 (1908). — 3) Bulgar. Rosenöl: SIEDLER, Pharm.-Ztg., *60*, 179 (1915). Kaukas. Rosenöl: ROURE-BERTRAND, Chem. Zentr., 1914, II, 933. — 4) Vgl. SCHIMMEL, Bericht Okt. 1910. W. H. SIMMONS, Pharm. Journ. (4), *37*, 143 (1913). — 5) SCHIMMEL, Bericht April 1912, Okt. 1912. — 6) ANON., Bull. Imper. Institut, *10*, 27 (1912). Für Cymbopogon javanensis: HOFMAN, Pharm. Weekbl., *56*, 1279 (1919). — 7) R. SCHMIDT u. K. WEILINGER, Ber. chem. Ges., *39*, 652 (1906). — 8) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1913. — 9) L. FRANCESCONI u. E. SERNAGIOTTO, Atti Acc. Linc. (5), *22*, I, 34 u. 148 (1913). — 10) H. MORIN, Compt. rend., *92*, 998 (1881); *94*, 733 (1882). — 11) GOULDING u. ROBERTS, Journ. Chem. Soc., *107*, 314 (1915). — 12) EM. PERROT, Bull. Sci. Pharm., *17*, 253 (1910). — 13) ROURE-BERTRAND f., Bericht (2), *6*, 15 (1907).

canadense. In Hopfenöl. Wahrscheinlich im japanischen Magnoliaöl (**1**). Im Öl aus Michelia Champaca (**2**). In japanischem Illiciumöl (**3**). Im Ylangöl aus Cananga odorata (**4**). Uvaria odorata (**5**). Im Muskatnußöl Rechtslinalool (**6**). Bei Lauraceen oft zu finden: Cryptocarya pretiosa Mart. (**7**), Laurus nobilis (**8**), Lindera sericea (**9**), Cinnamomum pendulum (**10**), pedatinervium und Zimtrindenöl (**11**), Blätter von Sassafras officinale, im Linaloeöl aus Ocotea caudata Mez. Vielleicht in Calycanthus floridus (**12**). Linalylacetat bei Calyc. (Butneria) occidentalis (**13**). Im Rosenöl. Ferner in den Blüten von Robinia (**14**), und wahrscheinlich auch in jenen von Acacia cavenia (**15**). In Pelargoniumölen (**16**). Mehrfach bei Rutaceen: Im Öle der Wurzelrinde von Fagara xanthoxyloides Lam. (**17**). Im Öle der Toddalia aculeata Hauptbestandteil (**18**). Wichtiger Bestandteil der Citrusöle: im Citronenöl (**19**); in der süßen Orange, wahrscheinlich auch d-Linalool (**19**). Im Bergamotteöl 33,7 % Linalylacetat (**20**). Als Ester im ätherischen Orangenblütenöl neben freiem Linalool, im Herbst mehr als Ester (**21**). Im Neroliöl 18 %, im Petitgrainöl 27,1 % Linalylacetat (**22**). Blätter von Citrus decumana Öl von 15 % Linalool (**23**). Öl der Frucht von C. decumana (**24**). Viel Linalool im Öl von Barosma venustum (**25**). Bursera-Arten liefern das Linaloolreiche mexikanische Linaloeöl aus Holz und Samen. Hier auch d-Linalool (**26**), und nach SCHIMMEL Linaloolmonoxyd $C_{10}H_{18}O_2$ (**27**). Im ätherischen Cacaoöl mehr als die Hälfte aller Bestandteile an Linalool (**28**). Vielleicht in der Euphorbiacee Phyllanthus (Cathetus) fasciculatus (**29**). In der Myrtacee Darwinia taxifolia Cunn. Rechtslinalool ist identisch mit dem Coriandrol früherer Autoren (**30**) aus den Früchten von Coriandrum sativum (**31**); hier 70 % Linalool. Im ätherischen Öl von Ammoniakgummi (**32**). Rechtslinalool in den Früchten (Wartara-Öl) der Rutaceen Xanthoxylum elatum und acanthopodium (**33**). Linalool ferner in Labiaten: Thymus (**34**), Salvia Sclarea L. (**35**), Lavandula, Origanum, Monarda, Ocimum Basilicum, minimum (**36**). Im Mentha crispa-Öl. Rechtslinalool soll sich in Jasminumblüten finden. In Gardenia.

---

1) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1907. — **2**) Ebenda, Okt. 1906. — **3**) Ebenda, April 1909. — **4**) R. T. BACON, The Philipp. Journ. Sci., *3*, 65 (1908). E. TASSILLY, Bull. Sci. Pharm., *17*, 20 (1910). — **5**) KETTENHOFEN, Arch. Int. Pharm., *17*, 279 (1908). — **6**) POWER u. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *91*, 2037 (1907). — **7**) ROURE-BERTRAND f., Bericht (3), *2*, 19 (1910). G. LALOUE, Bull. Soc. Chim. (4), *11*, 602 (1912). — **8**) SCHIMMEL, Bericht April 1906. — **9**) Ebenda, Chem. Zentr. (1907), I, 1413. — **10**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1907. — **11**) Ebenda, April 1913. — **12**) MILLER, TAYLOR u. ESKEW, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 2182 (1914). — **13**) SCALIONE, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 729 (1916). — **14**) F. ELZE, Chem.-Ztg., *34*, 814 (1910). — **15**) H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., *68*, 235 (1903). — **16**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1910. — **17**) H. PRIESS, Ber. pharm. Ges., *21*, 227 (1911). H. THOMS, Ber. chem. Ges., *44*, 3325 (1911). — **18**) B. T. BROOKS, The Philipp. Journ. of Sci., *6*, 333 (1911). — **19**) G. LITTERER, Bull. Soc. Chim. (3), *33*, 1079 (1905). — **20**) SCHIMMEL, Bericht April 1908; April 1910; Okt. 1911. — **21**) ROURE-BERTRAND f., Bericht (3), *1*, 48 (1910). — **22**) Ebenda (3), *3*, 22 (1911). — **23**) B. T. BROOKS, The Philipp. Journ. Sci., *6*, 333 (1911). — **24**) ZOLLER, Journ. Ind. Eng. Chem., *10*, 364 (1918). — **25**) GOULDING u. ROBERTS, Journ. Chem. Soc., *105*, 2613 (1914). — **26**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1905. ROURE-BERTRAND f., Bericht (2). *6*, 15 (1907); (2), *8*, 18 (1908). — **27**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1912; April 1913. — **28**) J. S. BAINBRIDGE u. S. H. DAVIES, Journ. Chem. Soc., *101*, 2209 (1912). — **29**) SCHIMMEL, Bericht April 1914. — **30**) GROSSER, Ber. chem. Ges., *14*, 2494 (1881). BARBIER, Compt. rend., *116*, 1459. — **31**) H. WALBAUM u. W. MÜLLER, Wallach-Festschrift (1909), p. 654. — **32**) SEMMLER, Ber. chem. Ges., *50*, 1823 (1917). — **33**) SCHIMMEL, Bericht April 1900. — **34**) J. SCHINDELMEISER, Apoth.-Ztg., *22*, 853 (1907). — **35**) ROURE-BERTRAND f., Bericht (2), *7*, 10 (1908). — **36**) SCHIMMEL, Bericht April 1909.

In Ölen von Artemisia Dracunculus (**1**) 10,4% Linalylacetat; im Öl von Achillea nobilis (**2**).

Linalool ist ein tertiärer Alkohol; geht leicht in Dipenten, Terpinen über. TIEMANN und SCHMIDT (**3**) wiesen nach, daß l- und d-Linalool durch längeres Schütteln mit 5% Schwefelsäure in Terpinhydrat übergeht, dasselbe, welches man aus Pinen erhält. Der Weg von den aliphatischen Alkoholen der Terpenreihe zu Cycloterpenen kann somit über Terpinhydrat gehen. Mit Natrium reduziert, liefert Linalool Dihydromyrcen, Linaloolen (**4**). Die Untersuchungen von GILDEMEISTER (**5**) ergaben, daß aus Linalool bei der Oxydation mit Kaliumbichromat so wie aus Geraniol Citral entsteht, offenbar mit intermediärer Umlagerung zu Geraniol. TIEMANN und SEMMLER gaben dem Linalool die seither mehrfach bestätigte Formel (**6**) $\overset{OH}{\underset{CH_3}{}}>C<\overset{CH:CH_2}{\underset{CH_2\cdot CH_2}{}}\diagup CH:C<\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{}}$ $[C_{10}H_{18}O]$. Das „Licareol" von BARBIER und BOUVEAULT (**7**) ist mit l-Linalool identisch. Zur Linaloolbestimmung wird die Acetylierungsmethode verwendet (**8**). Im Apopino-Öl aus einer Lauracee in Formosa soll ein angeblich vom Linalool verschiedener Terpenalkohol, Apopinol $C_{10}H_{18}O$ vorkommen (**9**). Nerol ist ein zuerst in einigen Citrusölen: Orangenblüten, Blättern von Citrus Aurantium aufgefundener distinkter aliphatischer Terpenalkohol $C_{10}H_{18}O$: HESSE, ZEITSCHEL, SODEN, TREFF (**10**). Man kennt es gegenwärtig aus Citronellöl (**11**), aus dem Öl von Cananga odorata (**12**), Michelia Champaca, Cheiranthusblüten (**13**), Robinia (**14**), Rosenöl, Pelargoniumölen (**15**), verbreitet in Citrusölen: ätherisches Orangenblütenöl (**16**), Bergamottöl, Neroli- und Petitgrainöl. Im Linaloeöl aus Bursera Delpechiana (**17**). In Myrtenöl. In spanischem Wermutöl, im Lavendelöl (**18**), im Öl von Helichrysum angustifolium (**19**). Nerol hat rosenartigen Geruch. Frei von Geraniol gewinnt man Nerol über das Diphenylurethan (**20**). Durch Isomerisierung erhält man Nerol aus Linalool, völlig identisch mit dem natürlichen Nerol (**21**). Nerol ist als physikalisches Isomeres von Geraniol aufzufassen. ZEITSCHEL (**22**) zeigte, daß Geraniol und Nerol die den beiden raumisomeren Formen des Citrals entsprechenden Alkohole sind.

---

1) ROURE-BERTRAND f., Bericht (3), *2*, 41 (1911). — **2**) P. ECHTERMEYER, Arch. Pharm., *243*, 238 (1905). Vgl. die älteren Literaturangaben über Linaloolvorkommen in der 1. Aufl. dieses Buches, Bd. II, p. 653. — **3**) TIEMANN u. R. SCHMIDT, Ber. chem. Ges., *28*, 2137 (1895). — **4**) SCHIMMEL u. Co., Bericht Okt. 1911. — **5**) GILDEMEISTER, Arch. Pharm., *233*, 174 (1895). Umlagerung: DUPONT u. LABAUNE, Chem. Zentr., 1914, II, 932. Spaltung in die opt. Isomeren: PAOLINI u. DIVIZIA, Accad. Linc. (5), *23*, II, 171 (1914). — **6**) ROURE-BERTRAND f., Bericht (2), *5*, 3 (1907). PH. BARBIER u. R. LOCQUIN, Compt. rend., *158*, 1554 (1914). J. DUPONT u. LABAUNE, Berichte ROURE-BERTRAND (3), *3*, 3 (1911). Totalsynthese: RUŽIČKA u. FORNASIR, Helv. chim. act., *2*, 182 (1919). — **7**) PH. BARBIER, Compt. rend., *114*, 674 (1892); *116*, 1200 (1893); Ebenda, 883, 993, 1062; *118*, 1208 (1894); *121*, 168 (1895). — **8**) Vgl. V. BOULEZ, Les Corps Gras industr., *33*, 178 (1907); Bull. Soc. Chim. (4), *1*, 117 (1907). W. H. SIMMONS, The Chem. and Drugg., *70*, 496 (1907). C. HOFFMEISTER, Arb. Pharm. Inst. Berlin, *10*, 147 (1913). — **9**) SCHIMMEL, Bericht April 1904. — **10**) A. HESSE u. O. ZEITSCHEL, Journ. prakt. Chem., 1903, p. 502. H. v. SODEN u. ZEITSCHEL, Ber. chem. Ges., *36*, 265 (1903). SODEN u. TREFF, Chem.-Ztg., *27*, 897 (1903); Ber. chem. Ges., *37*, 1094 (1904). — **11**) SCHIMMEL, Bericht 1912. — **12**) F. ELZE, Chem.-Ztg., *34*, 857 (1910). — **13**) E. KUMMERT, Ebenda, *35*, 667 (1911). — **14**) F. ELZE, Ebenda, *34*, 814 (1910). — **15**) G. AUSTERWEIL u. G. COCHIN, Compt. rend., *151*, 440 (1910). — **16**) ROURE-BERTRAND fils, Bericht (3), *1*, 48 (1910). — **17**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1905. ROURE-BERTRAND, Bericht (2), *8*, 18 (1909). — **18**) F. ELZE, Chem.-Ztg., *34*, 1029 (1910). — **19**) A. BLUMANN u. O. ZEITSCHEL, Ber. chem. Ges., *44*, 2590 (1911). — **20**) H. v. SODEN u. W. TREFF, Ebenda, *39*, 906 (1906). — — **21**) Dieselben, Ebenda, 1792 (1906). — **22**) O. ZEITSCHEL, Ebenda, p. 1780 (1906).

Das Nerol CH_3-C-R / $\|$ / $H-C-CH_2OH$ gibt Citral b oder Neral, das

Geraniol CH_3-C-R / $\|$ / $CH_2OH-C-H$ gibt Citral a oder Geranial.

Von den Terpenaldehyden mit offener Kohlenstoffkette wurde 1888 das Citral aus Citronenöl in SCHIMMELs Laboratorium zuerst dargestellt. Der Citrodoraldehyd von DODGE (**1**) war ebenfalls Citral. 1891 wies SEMMLER nach, daß der Aldehyd des Geraniols mit Citral identisch ist. Auch physiologisch zeigt sich die Zusammengehörigkeit des Citrals mit seinem Alkohol durch das häufige Zusammenvorkommen. Citral kennt man aus Lemongrasöl (**2**), javanischem Citronellöl (**3**), aus Zingiber-Öl (**4**); Lemongrasöl enthält nach TIEMANN 73—82% Citral, welches entgegen den Angaben von STIEHL (**5**) hier der einzig vorkommende Aldehyd ist. In Öl von Andropogon citratus 75% Citral (**6**). Im Öl aus Magnolia Kobus (**7**) 15% Citral. Bei Lauraceen nachgewiesen in Sassafras officinale, Cinnamomum Loureirii, Tetranthera polyantha var. citrata. Für letzteren Baum stellten Analysen von ROURE-BERTRAND (**8**) fest: im Öl der Rinde 8% Citral, Öl der Blätter 6%, aus den Früchten („Citronellfrüchte" des Handels) 64% Citral. Im Rosenöl. Hauptbestandteil vieler Öle aus Citrus: im Öl aus den Blättern des süßen Orangebaumes 4%, des Citronenbaumes 24% Citral (**9**). Limettblätter 43% Citral (**10**). Fruchtschale von Citrus hystrix 40% Citral (**11**). Im Öl der Blätter von Citrus decumana aber weniger als 1% Citral (**12**). Citral im Öl der Fruchtschale von Citrus decumana (**13**). Im „japanischen Pfefferöl" aus Xanthoxylum piperitum. Verbreitet bei Myrtaceen: Pimenta acris, Backhousia, Calyptranthes paniculata R. u. P., Leptospermum 35% Citral (**14**), Syzygium occlusum Miq. (**15**). Rindenöl von Eucalyptus Staigeriana 16% Citral (**16**). Auch in anderen Eucalyptusölen. Ferner bei Lippia citriodora und Verbena triphylla (**17**). Bei manchen Labiaten: Monarda, Melissa, Ocimum (**18**).

Bezüglich der praktisch wichtigen Citralbestimmung muß auf die einschlägige Literatur verwiesen werden (**19**). Hierzu läßt sich die Herstellung des Oxims in alkalischer Lösung durch Hydroxylamin benutzen.

---

1) Vgl. BARBIER u. BOUVEAULT, Compt. rend., *118*, 1050 (1894). — **2**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1905. R. F. BACON, The Philipp. Journ. Sci., *4*, 93 (1909). C. MANNICH, Ber. pharm. Ges., *13*, 86 (1903). — **3**) SCHIMMEL, Bericht April 1910. Cymbopogon javanensis: HOFMAN, Pharm. Weekbl., *56*, 1279 (1919). — **4**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1905. — **5**) STIEHL, Journ. prakt. Chem., *58*, 51; *59*, 827 (1899). SEMMLER, Ber. chem. Ges., *31*, 3001 (1898). TIEMANN, Ebenda, *32*, 827 (1899). — **6**) ROURE-BERTRAND f., Chem. Zentr., 1914, II, 933. — **7**) ROURE-BERTRAND f., Bericht (2), *16*, 15 (1907). SCHIMMEL, Bericht April 1908. CHARABOT u. LALOUE, Bull. Soc. Chim. (4), *3*, 381 (1908). — **8**) ROURE-BERTRAND f., Bericht (2), *6*, 15 (1907). — **9**) G. LITTERER, Bull. Soc. Chim. (3), *33*, 1079 (1905). J. C. UMNEY u. C. T. BENNETT, Pharm. Journ. (4), *21*, 860 (1905). A. CHAPUS, Journ. Pharm. et Chim. (6), *30*, 484 (1909). — **10**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1910. — **11**) Ebenda, April 1911. — **12**) B. T. BROOKS, The Philipp. Journ. of Sci., *6*, 333 (1911). — **13**) ZOLLER, Journ. Ind. Eng. Chem., *10*, 364 (1918). — **14**) R. T. BAKER u. H. G. SMITH, Roy. Proc. Soc. N. S. Wales, Dec. 1905. — **15**) SCHIMMEL, Bericht April 1911. — **16**) BAKER u. SMITH, Pharm. Journ. (4), *22*, 571 (1906). H. G. SMITH, Journ. Chem. Soc. Ind., *26*, 851 (1907). — **17**) EU. CHARABOT u. G. LALOUE, Compt. rend., 25. April u. 16. Juli 1907. SCHIMMEL, Bericht Okt. 1913. — **18**) K. BHADURI, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 1772 (1914). Über Vorkommen von Citral: J. BERTRAM, zit. von TIEMANN, Ber. chem. Ges., *32*, 830 (1899). SCHIMMEL, Chem. Zentr. (1900), II, 969. — **19**) E. BERTÉ, Chem.-Ztg., *29*, 805 (1905). A. H. BENNETT, The Analyst, *34*, 14 (1909). E. MACKAY CHACE, Journ. Amer. Chem. Soc., *28*,

Auch colorimetrische Verfahren sind ausgearbeitet. Die Stereosomerie des Citrals wurde durch die Forschungen von TIEMANN und von BARBIER erkannt (1). Von der Reduktion zu Geraniol war schon die Rede (2). Durch P_2O_5 geht Citral unter Wasserabspaltung leicht in Cymol über; auch andere Säuren bewirken diese Ringschließung sehr leicht (3).

Wegen der Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe erfolgt der Ringschluß zwischen 2 und 7 und nicht zwischen 1 und 6 wie bei den übrigen Stoffen der Citralreihe:

$$CH_3\cdot C(5)\left\langle\begin{array}{l}CH(6)\cdot COH(7)\\ CH_2(4)\cdot CH_2(3)\end{array}\right\rangle CH(2):C(1)\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array}\right. \xrightarrow{-H_2O}$$

$$CH_3\cdot C\left\langle\begin{array}{l}CH\cdot CH\\ CH:CH\end{array}\right\rangle C\cdot CH\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array}\right.$$

Bei der Oxydation von Citral entsteht Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$. Dieselbe Säure soll nach MASSON (4) auch aus einem im Labdanumgummi von Cistus creticus und ladaniferus neben Acetophenon gefundenen Keton

$C_9H_{16}O$ oder $CH_3\cdot CH<\begin{array}{l}CO\cdot C(CH_3)_2\\ CH_2\ \cdot\ CH_2\end{array}>CH_2$ hervorgehen, was aber mit dieser

Formel und Konstitution in Widerspruch steht. Die Konstitutionsschemata von Alkoholen, Aldehyd, Säure der Citralreihe sind nach TIEMANN wie folgt:

Primärer Alkohol Geraniol $C_{10}H_{18}O$; $CH_3\cdot C\left\langle\begin{array}{l}CH\cdot CH_2OH\\ CH_2\ \cdot\ CH_2\end{array}\right\rangle CH:C\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array}\right.$

Tertiärer Alkohol Linalool $C_{10}H_{18}O$; $CH_3\cdot C(OH)<\begin{array}{l}CH\ :\ CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{array}\!\!\!\diagup CH:C<\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array}$

Aldehyd Citral $C_{10}H_{16}O$; $CH_3\cdot C\left\langle\begin{array}{l}CH\cdot COH\\ CH_2\cdot CH_2\end{array}\right\rangle CH:C\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array}\right.$

Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$; $CH_3\cdot C\left\langle\begin{array}{l}CH\cdot COOH\\ CH_2\ \cdot\ CH_2\end{array}\right\rangle CH:C\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array}\right.$

Wird durch Herstellung von Kondensationsprodukten die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe im Citral aufgehoben, so erhält man aus den Gliedern der Citralreihe „Cyclocitralderivate". Es sind theoretisch vier Cyclocitrale möglich (5):

1472 (1906). A. BLOCH, Bull. Sci. Pharm., *15*, 72 (1908). R. S. HILTNER, Journ. Ind. Eng. Chem., *1*, 798 (1909). TIEMANN u. WALTHER, Ber. chem. Ges., *31*, 3324. J. WALTHER, Chem. Zentr. (1899), II, 942. G. ROMEO, Internat. Kongr. angew. Chem. (1906), Rom. BÖCKER, Journ. prakt. Chem., *90*, 393 (1914). PARKER u. HILTNER, Journ. Ind. Eng. Chem., *10*, 608 (1918).

1) TIEMANN, Ber. chem. Ges., *33*, 877 (1900). BARBIER, Bull. Soc. Chim. (3), *21*, 635 (1899). BOUVEAULT, Ebenda, p. 419. Ozonierung der beiden Citrale: C. HARRIES u. A. HIMMELMANN, Ber. chem. Ges., *40*, 2823 (1907). — 2) Enolisierung u. Isogeraniol: F. W. SEMMLER u. E. SCHOSSBERGER, Ber. chem. Ges., *44*, 991 (1911). Kohlenwasserstoffe aus Citral: N. KISHNER, Journ. russ. phys.chem. Ges., *45*, 1779 (1914). — 3) SEMMLER, l. c. TIEMANN, Ber. chem. Ges., *31*, 3278 (1898); *32*, 107; *33*, 3719 (1900). — 4) H. MASSON, Compt. rend., *154*, 517 (1912). — 5) G. MERLING u. R. WELDE, Lieb. Ann., *366*, 119 (1909). Kondensationen mit Acetessigester: KNOEVENAGEL, Journ. prakt. Chem., *97*, 288 (1918). Hydrosulfonderivate: ROMEO, Gazz. chim. ital., *48*, I, 45 (1918).

```
        I                   II                  III                 IV
  CH3·C·CH3           CH3·C·CH3           CH3·C·CH3           CH3·C·CH3
H2C/     \C·COH     H2C/     \CH·COH    H2C/     \CH·COH    HC/     \·CH·COH
H2C\     //C·CH3    H2C\     /C·CH3     HC\\     /CH·CH3    HC\\    /CH·CH3
    \   /               \\  /               \   /               \   /
     CH2                  CH                  CH                  CH2
```

Mit Aceton kondensiert liefert I das Δ_1-Cyclocitral, β-Jonon, II α-Jonon, III α-Iron und IV β-Iron. Das synthetische β-Iron

```
      CH3·C·CH3
HC/          \CH·CH:CH·CO·CH3
HC\\         /CH·CH3
       CH2
```

ist mit dem Naturstoff völlig identisch.

Die Cyclocitrale liefern bei Oxydation die entsprechenden Cyclogeraniumsäuren. Citral gibt nach BURGESS (**1**) mit einer Lösung von Mercurisulfat in 25%iger Schwefelsäure eine hellrote Färbung und sodann einen weißen Niederschlag; Linalool färbt unter den gleichen Verhältnissen dunkelviolett, Citronellal hellgelb. Durch Ausschütteln mit Na_2SO_3 und $NaHCO_3$ kann man Citral unter Herstellung seiner Bisulfitverbindung den ätherischen Ölen entziehen (**2**). Charakterisiert wird Citral durch sein Oxim, sowie durch Herstellung von Citryl-β-Naphthocinchonsäure bei Behandlung mit β-Naphthylamin und Brenztraubensäure: Reaktion von DOEBNER (**3**). Citral ist optisch inaktiv.

Citronellal oder Citronellaldehyd wurde als Hauptbestandteil des ätherischen Öles von Andropogon Nardus 1890 durch DODGE entdeckt. In Citronellöl von Neu-Guinea 51,62% Citronellal (**4**); Citronellöl aus den Südseeinseln 85,9% Citronellal und Geraniol (**5**); in Citronellöl von Ceylon 5,4—10,5% Citronellal; in javanischem Öl 23,4—50,1% Citronellal (**6**). Im Öl der Pinus Jeffreyi sind 5% Citronellal angegeben (**7**). Im Öl aus der Rinde der Lauracee Tetranthera polyantha var. citrata 10% Citronellal, nach CHARABOT 20% (**8**). Im Citronenöl und im Öl der Fruchtschale von Citrus decumana (**9**). Eucalyptus citriodora 90% Aldehyde, darunter besonders Citronellal (**10**). In Melissa officinalis. In Ocimum pilosum 75% Aldehyde im Öl, Citronellal und Citral (**11**). Die Chemie des Citronellals wurde besonders durch TIEMANN und HARRIES (**12**) erforscht. Der zum

---

1) H. E. BURGESS, Chem. Zentr. (1900), II, 1164. — **2**) TIEMANN, Ber. chem. Ges., *32*, 812 (1899). — **3**) O. DOEBNER, Ebenda, *27*, 352 (1894); *31*, 1888 u. 3195 (1898). — **4**) H. HAENSEL, Bericht April bis Sept. 1907. — **5**) SCHIMMEL, Bericht April 1909. Java-Öl, Ebenda, April 1910; April 1912. Systematik der Ölgräser: O. STAPF, Kew. Bull. (1906), Nr. 8, p. 297. — **6**) SCHIMMEL, Bericht April 1914. — **7**) A. W. SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *5*, 971 (1913). — **8**) ROURE-BERTRAND f., Bericht (2), *6*, 15 (1907). EU. CHARABOT u. G. LALOUE, Compt. rend., *146*, 349 (1908); Bull. Soc. Chim. (4), *3*, 383 (1908). — **9**) ZOLLER, Journ. Ind. Eng. Chem., *10*, 364 (1918). — **10**) H. G. SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind., *26*, 851 (1907). — **11**) K. BHADURI, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 1772 (1914). Ältere Lit.: DODGE, Amer. Chem. Journ. (1890), p. 456; *12*, 553. FLATEAU u. LABBÉ, Bull. Soc. Chim. (3), *19*, 361 (1898); *21*, 158 (1899). SCHIMMEL, Chem. Zentr. (1902), II, 1207. — **12**) SEMMLER, Ber. chem. Ges., *26*, 2254 (1893). TIEMANN u. SCHMIDT, Ebenda, *29*, 903 (1896); *30*, 22 (1897). TIEMANN, Ebenda, *31*, 2899 (1898); *32*, 824 (1899). HARRIES u. SCHAUWECKER, Ebenda, *34*, 2891 (1901).

Citronellal $C_{10}H_{18}O$ zugehörige Alkohol ist das Citronellol $C_{10}H_{20}O$, die zugehörige Säure die Citronellsäure $C_{10}H_{18}O_2$. Citronellsäure kommt natürlich gebildet vor im Öl der Rutacee Barosma pulchellum (L.) (**1**). Hefe reduziert Citronellal zu Citronellol (**2**). Für Citronellal charakteristisch ist die Ringschließung beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von Isopulegol: TIEMANN und SCHMIDT. Von Isopulegol gelangt man durch Oxydation mit Chromsäure zu Isopulegon, letzteres gibt, mit Barytlösung geschüttelt, Pulegon. Der Zusammenhang in der Citronellalreihe ist unter Berücksichtigung der Ergebnisse von HARRIES, wonach die Stelle der ersten Doppelbindung in den TIEMANNschen Formeln verlegt wird, der folgende:

$$C_{10}H_{20}O,\ \text{Citronellol}\ CH_3\cdot CH\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2OH \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2\diagup\end{matrix} CH_2\cdot C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_2\end{matrix}$$

$$C_{10}H_{18}O,\ \text{Citronellal}\ CH_3\cdot CH\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot COH \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2\diagup\end{matrix} CH_2\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_2\end{matrix}$$

$$C_{10}H_{18}O_2,\ \text{Citronellsäure}\ CH_3\cdot CH\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot COOH \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2\diagup\end{matrix} CH_2\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_2\end{matrix}$$

$$\text{Isopulegol}\ CH_3\cdot CH\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CHOH\diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2\diagup\end{matrix} CH\cdot C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_2\end{matrix}$$

$$\text{Isopulegon}\ CH_3\cdot CH\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CO\diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2\diagup\end{matrix} CH\cdot C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_2\end{matrix}$$

$$\text{Pulegon}\ CH_3\cdot CH\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CO\diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2\diagup\end{matrix} C:C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

Rhodinol und Rhodinal liefern analog Menthon

$$CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CH_2\cdot CO \\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH<\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}$$

Citronellal enthält ein asymetrisches Kohlenstoffatom und bildet daher zwei optisch aktive Modifikationen. Zum Nachweise des Citronellals dient sein charakteristisches Semicarbazid, ferner sein Alkyl-β-Naphthocinchonsäurederivat; endlich reagiert es wie Citral mit Cyanessigsäure in alkalischer Lösung unter Kühlung, wobei hier Citronellalidencyanessigsäure entsteht. Isopulegol ist in citronellalhaltigen Secreten häufig mit vorhanden, da es leicht aus Citronellaldehyd entsteht.

Ein aliphatisches Terpenketon ist das Methylheptenon, welches BARBIER und BOUVEAULT (**3**) zuerst in kleiner Menge im Linaloeöl nativ auffanden, von dem sie die Identität mit dem von WALLACH aus Cineolsäure künstlich erhaltenen Methylheptenon zeigten. TIEMANN (**4**) fand

---

HARRIES u. ROEDER, Ber. chem. Ges., *32*, 3357 (1899). WALLACH, Lieb. Ann., *278*, 302 (1894); *296*, 131 (1897). DOEBNER, Ber. chem. Ges., *27*, 2020 (1894); Arch. Pharm., *232*, 688 (1895). BARBIER u. LÉSER, Compt. rend., *124*, 1308 (1897). Enolisierung: SEMMLER, Ber. chem. Ges., *42*, 2014 (1909). Reduktion: H. RUPE, Lieb. Ann., *402*, 149 (1914). KISHNER, Chem. Zentr., 1914, I, 1497. Isomerie: PRINS, Chem. Weekbl., *14*, 692 (1917).

1) SCHIMMEL, Bericht April 1909; April 1910. — **2**) MAYER u. NEUBERG, Biochem. Ztsch., *71*, 174 (1915). — **3**) BARBIER u. BOUVEAULT, Compt. rend., *121*, 168 (1895). — **4**) TIEMANN, Ber. chem. Ges., *32*, 830 (1899). Citronenöl: SCHIMMEL, Chem. Zentr. (1902), II, 1207.

1—3% Methylheptenon auch im Lemongras-Öl. Es kommt ferner in Citronenöl vor und ist im Öl aus Michelia Champaca nachgewiesen (1). Methylheptenon hat die Konstitution nach TIEMANN und HARRIES:

$$CH_3 \cdot CO \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \diagup CH:C<^{CH_3}_{CH_3}$$

Der zugehörige sekundäre Alkohol:

Methylheptenol $CH_3 \cdot CHOH \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \diagup CH:C<^{CH_3}_{CH_3}$

ließ sich im Cayenne-Linaloe-Öl aus der Lauracee Ocotea caudata Mez. auffinden (2). Methylheptenon ist eine für das Verständnis des Zusammenhanges der aliphathischen Terpene untereinander und mit den Cycloterpenen sehr wichtige Substanz. Man erhält es beim Kochen von Citral in alkalischer Lösung, ebenso bei Oxydation von Geraniol oder Linalool, endlich aus Cineolsäureanhydrid. Klarheit über diese Beziehungen erbrachten die Arbeiten von BARBIER, WALLACH, TIEMANN (3). Mehrfach ist Methylheptenon synthetisch gewonnen worden. Nach ERDMANN (4) gibt Methylheptenon eine rote Färbung mit einem mit HCl befeuchteten Holzspan, sowie Farbenreaktionen mit Phenolen und aromatischen Aldehyden.

§ 6.

Cyclische Terpene.

Zu den cyclischen Terpenen gehören die am allgemeinsten vorkommenden, und hinsichtlich ihrer Quantität hervorragendsten Bestandteile pflanzlicher Secrete, sowohl in Hautdrüsen, als in inneren Secreträumen. Da manche Cycloterpene, wie Limonen oder Pinen, in den allermeisten Secreten gefunden werden, darf man vermuten, daß bei der Terpenbildung sehr allgemein im Protoplasma sich vollziehende Stoffwechselvorgänge in Betracht kommen. Die in Rede stehenden Terpene sind allerdings nur die chemisch stabilsten Formen in der Umsetzungsreihe. Es scheint nicht, als ob das Auftreten von terpenreichen Secreten auf Gymnospermen und Angiospermen beschränkt wäre. Von Farnen ist das Resultat genauer Untersuchungen abzuwarten; von Lebermoosen haben LOHMANN und K. MÜLLER (5) Befunde mitgeteilt, welche auf das Vorkommen von verschiedenartigen terpenartigen Stoffwechselprodukten schließen lassen. Bezüglich Pilzen und Algen stehen einschlägige Befunde noch gänzlich aus. Vielleicht werden sich auf den von OVERTON (6) angedeuteten Wegen der mikrochemischen Methylenblaufärbung im Vereine mit analytischen Methoden auch hier Resultate über Vorkommen und Zusammensetzung terpenartiger Secrete gewinnen lassen.

Der große Aufschwung, den die Chemie der Terpene in neuerer Zeit genommen hat, läßt die Hoffnung berechtigt erscheinen, daß über

---

1) B. T. BROOKS, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1763 (1911). — 2) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1911. — 3) BARBIER u. BOUVEAULT, Compt. rend., *118*, 1050, 1154 (1894); *122*, 1422 (1896). LÉSER, Bull. Soc. Chim. (3), *17*, 108, 748 (1897). VERLEY, Ebenda, p. 175 (1897). WALLACH, Lieb. Ann., *309*, 1 (1899); *319*, 77 (1901). TIEMANN u. KRÜGER, Ber. chem. Ges., *28*, 2115 (1895). IPATIEW, Ebenda, *34*, 594 (1901). HARRIES, Ebenda, *35*, 1179 (1902). Methylheptanon: WALLACH, Lieb. Ann., *408*, 183 (1915). — 4) ERDMANN, Ber. chem. Ges., *32*, 1213 (1899). — 5) J. LOHMANN, Beihefte Bot. Zentr., *15*, 239 (1903). K. MÜLLER, Ztsch. physiol. Chem., *45*, 299 (1905). — 6) E. OVERTON, Jahrb. wiss. Bot., *34*, 694 (1900).

die Entstehung der Cycloterpene im Organismus, sowie über die damit zusammenhängenden Stoffwechselprozesse bald eingehendere Kenntnisse vorhanden sein werden. Das erste Licht auf die Natur der Terpene warfen Arbeiten von KEKULÉ (1), welche dartaten, daß man aus den verschiedenartigen Terpenen durch Reduktion Cymol erhalten kann. Daraus ließ sich die Wahrscheinlichkeit ableiten, daß die Terpene als Benzolderivate aufzufassen seien, welche ebenso wie Cymol eine Methyl- und eine Propylgruppe in Parastellung enthalten. Außerdem müssen, da in der Terpenformel mehr H als im Cymol vorhanden ist, Doppelbindungen des Benzolringes unter Wasserstoffeintritt aufgehoben gedacht werden. Die Zusammensetzung der Terpene ist eine sehr gleichförmige, der Formel $C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{18}O$, seltener anderen Verhältnissen entsprechend. Derivate der Terpene waren bis zur neuesten Zeit wenig gekannt. In älterer Zeit waren nur Chlorderivate und Hydroprodukte vom Terpentinöl gewonnen worden. Die Beziehungen zum Benzol wurden weiterhin sichergestellt durch die Gewinnung von Carvacrol aus Carvon: FLÜCKIGER (2), sowie von Terephtalsäure und Toluylsäure bei der HNO_3-Einwirkung auf Terpentinöl: CAILLOT, MIELK, HEMPEL (3). Die ersten Anfänge zu einem System der Terpene, sowie zur Identifizierung des bereits sehr angeschwollenen Heeres der als Terpene beschriebenen Verbindungen ließen sich erst machen, als WALLACH (4) gezeigt hatte, daß sich die Bromide und Nitrosoderivate ausgezeichnet dazu eignen, um bestimmte Terpengruppen aufzustellen. Es ergab sich bereits im Anfange dieser bewunderungswürdigen Untersuchungsreihe, die WALLACH im Laufe der letzten 40 Jahre mit zahlreichen Mitarbeitern unternahm, daß die bei 175° siedenden Fraktionen der verschiedensten ätherischen Öle der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ schön krystallisierende Tetrabromide $C_{10}H_{16}Br_4$ vom F 104°, ein bei 71° schmelzendes Nitrosoderivat, endlich ein Dichlorderivat mit HCl liefern. Im reinen Zustande tritt immer ein citronenartiger Geruch hervor: es handelt sich eben im „Hesperiden“, „Citren“, „Carven“, und wie diese Verbindungen nach ihrer Provenienz früher auch immer genannt worden waren, um dasselbe Terpen: Limonen. Die bei 180—182° siedenden Anteile verschiedener Öle, wie Kautschin, Cinen, Cajeputen usw., ließen sich ebenfalls identifizieren, und werden seither als Dipenten bezeichnet. Auch hier wurde ein Tetrabromid krystallisiert dargestellt und ein Dichlorhydrat gewonnen. Ein anderer wichtiger Typ wurde im Camphen und im Pinen (Terpentinöl) gefunden. Diese bei 160° siedenden Fraktionen lieferten flüssiges Bromid und addierten nur 1 Aequ. HCl: sie wurden als Pinengruppe zusammengefaßt. Die erhaltenen Ergebnisse machten es wahrscheinlich, daß man im Limonen und Dipenten zwei Doppelbindungen, im Pinen aber nur eine Doppelbindung anzunehmen hat. Alle diese Terpenkohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ faßte WALLACH als eigentliche Terpene zusammen und stellte sie den Terpenen C_5H_8, den Hemiterpenen und $(C_5H_8)_x$, den Polyterpenen, gegenüber. Von letzteren wurden unterschieden Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$, Diterpene $C_{20}H_{32}$ usw. Diese Einteilung wird auch in dieser Darstellung festgehalten werden. Von großer Tragweite war weiterhin

---

1) A. KEKULÉ, Ber. chem. Ges., *6*, 437 (1873). BARBIER, Ebenda, *5*, 215 (1872). OPPENHEIM, Ebenda, p. 94, 628; *7*, 625 (1874). TILDEN, Journ. Chem. Soc., *33*, 80 (1879). — 2) FLÜCKIGER, Ber. chem. Ges., *9*, 468 (1876). — 3) CAILLOT, Ann. Chim. et Phys. (3), *21*, 27. MIELK, Lieb. Ann., *180*, 49. C. HEMPEL, Ebenda, *71* (1876). — 4) O. WALLACH u. BRASS, Lieb. Ann., *225*, 291, 314 (1884); *227*, 277 (1885).

die Feststellung Wallachs (1), daß Dipenten mit den beiden optisch-aktiven Formen des Limonens als racemischer Stoff in Zusammenhang steht. Man kann Dipenten sowohl aus Pinen über Terpineol, als auch durch Vereinigung von d- und l-Limonen darstellen. Diese Racemieverhältnisse spielen bei den natürlichen Terpenen eine sehr bedeutungsvolle Rolle. Wallach knüpfte an seine Entdeckungen bereits auch Gedanken über die physiologischen Modalitäten beim Auftreten von Limonen und Pinen in den verschiedenen Organen der Pflanze an. Die Beziehungen des Pinens zum Dipenten ergaben sich aus den Arbeiten Wallachs über die Hydratation des Terpentinöls durch Säureeinwirkung. Aus dem aus Terpentinöl zunächst entstehenden Terpinhydrat $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$ wird durch Entwässern Terpin erhalten. Mit H_2SO_4 erhält man aus Terpinhydrat zwei Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$: Terpinen und Terpinolen, sowie das Terpineol $C_{10}H_{18}O$; letzteres bildet wohl das primär entstehende Produkt, ist als ungesättigter Alkohol aufzufassen und liefert durch Wasseraustritt Dipenten. Die weiteren Resultate Wallachs (2) sind an den verschiedenen Stellen der speziellen Darstellung zu ersehen, und übrigens sehr ausgedehnt in mehreren zusammenfassenden Werken wiedergegeben (3).

Wichtige biochemische Momente ergab endlich das Studium der „aliphatischen Terpene" mit ihren zahlreichen Übergängen zu Cycloterpenen (4). Wenn auch, wie aus dem folgenden verschiedentlich ersehen werden kann, zahlreiche einzelne bemerkenswerte Tatsachen vorliegen, so können allgemeine Gesichtspunkte über die Entstehung der Terpene im Pflanzenorganismus derzeit kaum mit Aussicht auf bleibende Geltung entwickelt werden.

Die meisten natürlichen Cycloterpene sind Kohlenwasserstoffe. Von diesen leiten sich ein- und zweiwertige Alkohole, sowie Ketone ab. Aldehyde, Säuren und Basen aus der Terpengruppe sind künstlich vielfach dargestellt worden, jedoch als pflanzliche Stoffwechselprodukte nicht bekannt. Im nachfolgenden sind die Alkohole und Ketone im Anschlusse an ihre Stammkohlenwasserstoffe angeordnet.

A. Eigentliche Terpene $C_{10}H_{16}$ und deren sauerstoffhaltige Derivate.

Wie erwähnt, gelang es Wallach zu zeigen, daß die eigentlichen Terpene entweder als Dihydrocymol- oder Tetrahydrocymolderivate auftreten können. Das Menthon $C_{10}H_{18}O$, sowie dessen Alkohol $C_{10}H_{19}(OH)$ sind Repräsentanten einer weiteren Gruppe, welche als Hexahydrocymolabkömmlinge anzusehen sind. Baeyer (5) schlug vor, das Hexahydrocymol $CH_3\cdot CH<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH<\begin{smallmatrix}CH_3\\ CH_3\end{smallmatrix}$ als „Terpan" (Menthan) zu bezeichnen, das Tetrahydrocymol solle „Terpen" heißen, und die bisher als Terpene benannten Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ sollten „Terpadiene" genannt werden; doch haben sich diese Ausdrücke nicht eingebürgert. Deswegen möge von diesen Benennungen auch hier Abstand genommen werden.

1) Wallach, Lieb. Ann., *246*, 221 (1888). — 2) Wallach, Ebenda, *230*, 225 (1885); *238*, 78; *241*, 315 (1887); *245*, 241 (1888); *246*, 265 (1888); *252*, 106, 141 (1889); *258*, 319 (1890). — 3) Wallach, Ber. chem. Ges., *24*, 1525 (1891). Heusler, Terpene (1896). Oesterle, Grundriß d. Pharmakochemie, Berlin 1909. K. Bartelt, Abderhaldens biochem. Handlex., *7*, 266 (1912). F. Baum, Ebenda, *1*, 152 (1911). — 4) Wallach, Lieb. Ann., *278*, 302 (1893). — 5) A. v. Baeyer, Ber. chem. Ges., *27*, 436 (1894). Wagner, Ebenda, p. 1636.

Ich scheide die Terpenkohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ in die drei Gruppen der Dihydro-, Tetrahydro- und Hexahydrocymolderivate.

Synthetisch wurden Terpene erst in neuerer Zeit gewonnen. Von Interesse waren die einschlägigen Versuche von BAEYER (1), welche zur Entdeckung eines Dihydro-Paracymols führten. Sodann gelang die wirkliche vollständige Synthese des Laurineencamphers, die weiter unten eingehend besprochen wird, doch blieb es erst PERKIN (2) vorbehalten, in der Terpensynthese bahnbrechend vorzugehen. Wenn β-Jodpropionsäureäthylester auf die Natriumverbindung des Cyanessigsäureäthylesters einwirkt, so entsteht γ-Cyanpentan-α-γ-ε-Tricarbonsäure-Äthylester, aus welchem durch HCl-Hydrolyse die Pentan-α-γ-ε-Tricarbonsäure $COOH \cdot CH{<}^{CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH}_{CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH}$ selbst gewonnen wird. Bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid kann hieraus unter Abspaltung von H_2O und CO_2 die cyclische δ-Ketohexahydrobenzoesäure gewonnen werden: $HOOC \cdot CH{<}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}CO$. Deren Äthylester liefert mit Magnesiummethyljodid behandelt unter anderen Produkten Cis-δ-Oxyhexahydro-Paratoluylsäure. $HOOC \cdot CH{<}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}C(OH)CH_3$. Das Lacton dieser Säure wird in das Bromderivat übergeführt. Letzteres gibt, mit Pyridin behandelt, Δ_3-Tetra-hydro-Paratoluylsäure $HOOC \cdot CH{<}^{CH_2 \cdot CH}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}C \cdot CH_3$.

Wenn man nun den Äthylester dieser Säure mit überschüssigem ätherischem Magnesiummethyljodid behandelt, sodann mit HCl, so erhält man l-Terpineol ${}^{CH_3}_{CH_3}{>}C(OH) \cdot CH{<}^{CH_2 \cdot CH}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}C \cdot CH_3$. Aus diesem wird mittels $KHSO_4$-Behandlung Dipenten erreicht

$$ {}^{CH_3}_{CH_2}{>}C \cdot CH{<}^{CH_2 \cdot CH}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}C \cdot CH_3. $$

Weitere Ausdehnung gewannen die Terpensynthesen durch WALLACH. Über die zur Terpensynthese wichtige Hydrierungsmethodik sei auf die ausgedehnte Originalliteratur verwiesen (3). Katalyse mit Nickel oder Palladiumschwarz läßt sich gut verwenden. Terpenumsetzung unter starkem osmotischem Druck soll physiologische Bedeutung haben (4). Erwähnung

---

1) A. v. BAEYER, Ber. chem. Ges., *26*, 232 (1893). WALLACH, Lieb. Ann., *314*, 147 (1901); *323*, 135 (1902). MEYER-JACOBSON, Lehrb. d. Organ. Chem., *2*, I, 878. **2)** W. H. PERKIN jun., Proc. Chem. Soc., *20*, 86 (1904); Journ. Chem. Soc., *85*, 654 (1904). F. W. KAY u. W. H. PERKIN, Ebenda, *87*, 1066 (1905); *91*, 372 (1907). O. WALLACH, Nachricht. Ges. Wiss. Göttingen (1907), p. 250. PERKIN u. SIMONSEN, Journ. Chem. Soc., *91*, 1736 (1907). WALLACH, Lieb. Ann., *357*, 49 (1907). HAWORTH u. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *93*, 573 (1908). WALLACH, Nachricht. Ges. Wiss. Göttingen (1908), p. 1. R. F. BACON, The Philipp. Journ. Sci., *3*, 49 (1908). WALLACH, Lieb. Ann., *363*, 1 (1908). K. FISHER u. PERKIN, Journ. Chem. Soc., *93*, 1871 (1908). HAWORTH u. FYFE, Ebenda, *105*, 1659 (1914). WALLACH, Lieb. Ann., *408*, 202 (1915); Nachricht. Ges. Wiss. Göttingen, 1915, p. 1. BOGERT u. HARRIS, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 1676 (1919). HENDERSON u. SMEATON, Journ. Chem. Soc., *117*, 144 (1920). — **3)** C. J. ENKLAAR, Ber. chem. Ges., *41*, 2083 (1908). G. VAVON, Compt. rend., *150*, 1127 (1910). WALLACH, Lieb. Ann., *381*, 51 (1911). W. IPATIEW, Ber. chem. Ges., *43*, 3546 (1910); *44*, 3461 (1911). O. WALLACH, Lieb. Ann., *395*, 74 (1913). — **4)** G. AUSTERWEILL, Compt. rend., *148*, 1197 (1909). Chromsäure-Terpenester: H. WIENHAUS, Ber. chem. Ges., *47*, 322 (1914); $AlCl_3$-Einwirkung: W. STEINKOPF u. M. FREUND, Ebenda, p. 411.

verdienen noch die synthetisch dargestellten β-Glucoside von Terpenalkoholen (**1**).

Als qualitative Reaktionen von Terpenen beschrieb SMITH (**2**) Farbenreaktionen von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Antimon und Wismuttrichlorid in geschmolzenem Zustande. GLÜCKSMANN (**3**) fand, daß das von DENIGÈS angegebene Acetonreagens: Lösung von gelbem Quecksilberoxyd in heißer verdünnter Schwefelsäure, auch mit Terpenen beim Schütteln weiße Niederschläge gibt. Eine Reihe von Terpenkohlenwasserstoffen unterliegen der Autooxydation (**4**).

I. Gruppe von Dipenten, Phellandren und Terpinen.

Dipenten, ist, wie WALLACH gezeigt hat, eine racemische Verbindung, deren optisch aktive Modifikationen die beiden Limonenformen darstellen. Dipenten, d-,l-Limonen, ist aus den verschiedensten Terpenen künstlich zu gewinnen, hat sich mit den verschiedensten in früherer Zeit beschriebenen Terpenkohlenwasserstoffen identifizieren lassen, und kommt überaus verbreitet in pflanzlichen Secreten vor. Von biochemischem Interesse ist die Entstehung von Dipenten aus Linalool bei Einwirkung von Ameisensäure: BERTRAM und WALBAUM (**5**). Fundorte von Dipenten (**6**) waren u. a. russisches und schwedisches Terpentinöl, Pinus longifolia (**7**); heterophylla, in Blättern und Zweigen 8%; bei Pin. palustris in Blätteröl 5%, in Zapfenöl 6—7% (**8**). Pinus ponderosa: Öl aus Nadeln 6%, aus Zapfen 12—13%; Pin. Lambertiana Nadelöl 12%, Zapfen 4—5% (**9**). Rindenöl von Abies concolor 12—13% (**10**). Pinus contorta und Abies magnifica, ferner Nadeln und Rinde von Libocedrus decurrens (**11**), Nadeln von Cryptomeria japonica (**12**). Fichtennadelöl; in Abies sibirica (**13**); Chamaecyparis Lawsoniana 6—7% (**14**). Bei Monocotyledonen nur von Ölgräsern und von den Knollen der Kaempferia ethelae (**15**) angegeben. In Piper nigrum und Cubeba. In Myrica Gale (**16**). Im Samen von Monodora Myristica (**17**). Im Muskatnußöl. Im Campheröl (**18**). Wurzelrinde von Cinnamomum ceylanicum (**19**). Linaloeöl aus Ocotea caudata Mez. (**20**). Lindera sericea. Illicium verum (**21**). Euthamia caroliniana (Legum.) (**22**). Wurzelrinde von Fagara xanthoxyloides (**23**) und Früchte von Xanthoxylum alatum und acanthopodium, Xanthoxylum piperitum (**24**). Verschiedene

---

1) J. HÄMÄLÄINEN, Biochem. Ztsch., *50*, 209 (1913); *61*, 1 (1914). — **2**) W. SMITH, Ber. chem. Ges., *12*, 1420 (1879). — **3**) C. GLÜCKSMANN, Chem. Zentr. (1901), I, 135. Mercuriacetat zur Untersuchung des Terpenanteils äther. Öle: BALBIANO, Ber. chem. Ges., *48*, 394 (1915). — **4**) Vgl. A. BLUMANN u. O. ZEITSCHEL, Ebenda, *46*, 1178 (1913); *47*, 2623 (1914). — **5**) BERTRAM u. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., *45*, 601. — **6**) Lit. WALLACH, Lieb. Ann., *225*, 309; *227*, 296; *230*, 244, 246; *252*, 100. BERTRAM u. WALBAUM, Arch. Pharm., *231*, 290. KWASNICK, Ber. chem. Ges., *24*, 81. HELL u. STÜRCKE, Ebenda, *17*, 1970 (1884). — **7**) SCHIMMEL, Bericht April 1912. — **8**) A. W. SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 723 (1914). — **9**) SCHORGER, Ebenda, *6*, 893 (1914). — **10**) SCHORGER, Ebenda, p. 809. — **11**) SCHORGER, Ebenda, *7*, 24 (1915); *8*, 22 (1916). — **12**) UCHIDA, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 432 (1916). — **13**) J. SCHINDELMEISER, Chem.-Ztg., *31*, 760 (1907). — **14**) A. W. SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 631 (1914). — **15**) GOULDING u. ROBERTS, Journ. Chem. Soc., *107*, 314 (1915). — **16**) S. SHR. PICKLES, Ebenda, *90*, 1764 (1911). — **17**) H. THOMS, Ber. pharm. Ges. (1904), p. 24. — **18**) SCHIMMEL, Bericht April 1908. — **19**) A. L. PILGRIM, Pharm. Weekbl., *46*, 50 (1909). — **20**) SCHIMMEL, Bericht April 1912. — **21**) Ebenda, Okt. 1911. — **22**) RUSSELL, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 1398 (1916). — **23**) H. PRIESS. Ber. pharm. Ges., *21*, 227 (1911). H. THOMS, Ber. chem. Ges., *44*, 3325 (1911). — **24**) DURUTTIS, Arb. pharm. Inst. Berlin, *11*, 60 (1914).

Citrusöle. Citrus decumana Blätter 25% Dipenten (**1**). Barosma. Boswellia Carterii (**2**) und Commiphora Myrrha (**3**). Im Elemi-Öl (**4**). Canarium villosum (**5**). Dryobalanops aromatica (**6**). Im Öl der europäischen Myrte. In Melaleuca pauciflora (**7**). Bei Umbelliferen häufig: Im Foeniculumöl (**8**). Cuminum Cyminum (**9**). Coriandrum sativum (**10**). Crithmum maritimum (**11**). Im Rhizom der Imperatoria Ostruthium (**12**). Nicht selten in Labiatenölen: Hedeoma pulegoides (**13**); Thymus capitatus; 25% im Öl von Ramona stachyoides (**14**); Mentha piperita, crispa und Pulegium. In japanischem Valerianawurzelöl. Bei Artemisia Cina, Solidago canadensis.

Von Angaben hinsichtlich der optisch aktiven Limonene seien erwähnt: l-Limonen im Fichtennadel- und Edeltannenöl (**15**). Pinus longifolia führt d-Limonen (**16**). Pin. monophylla 4—5% l-Limonen (**17**), ebenso P. ponderosa und Sabineana (18%) (**18**); l-Limonen im Öl aus Nadeln und Rinde von Libocedrus decurrens (**19**); bei Pseudotsuga taxifolia (**20**) und Ps. Douglasii (6%) (**21**). Das Harzöl der australischen Callitris-Arten enthält nach SMITH (**22**) bei einer Gruppe vorwiegend l-Limonen, bei der anderen besonders d-Limonen; in den Blättern finden sich beide Limonenmodifikationen; bei Callitris arenosa 85% Limonen. d-Limonen in Arthrotaxis selaginoides, wenig bei Phaerosphaera Fitzgeraldii. 5% Limonen im Zapfenöl von Taxodium distichum (**23**); l-Limonen bei finnischer Pinus silvestris und Picea excelsa (**24**). In Juniperus virginiana. Von Monocotylen beide Limonenmodifikationen aus Grasölen erwähnt; Rechts-Limonen in Cymbopogon sennaarensis (**25**). l-Limonen aus Monodora Myristica (**26**); d-Limonen im Campheröl (**27**). Im Öl aus dem falschen Campherholz (**28**). l-Limonen im Zimtrindenöl (**29**). l-Limonen in den Blättern von Peumus Boldus. 75% d-Limonen im Öl der Früchte von Pittosporum undulatum (**30**). l-Limonen im Öl des Sternanis (**31**). In Citrusölen: Citrone und süße Orange (**32**) Limettöl (**33**). Bergamotte-Öl (**34**). d-Limonen im Chinott-Öl von Citrus

---

1) B. T. BROOKS, The Philipp. Journ. Sci., *6*, 333 (1911). — **2**) SCHIMMEL Bericht April 1914. — **3**) K. LEWINSOHN, Arch. Pharm., *244*, 412 (1906). — **4**) R. F. BACON, The Philipp. Journ. Sci., *4*, 93 (1909). — **5**) Ebenda, *5*, 257 (1910). — **6**) SCHIMMEL, Bericht April 1913. — **7**) R. T. BAKER u. H. G. SMITH, Journ. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, *45*, 267 (1912). — **8**) SCHIMMEL, Bericht April 1906. — **9**) Ebenda, Okt. 1909. — **10**) H. WALBAUM u. W. MÜLLER, Wallach-Festschrift (1909), p. 654. — **11**) M. DELÉPINE, Compt. rend., *150*, 1061 (1910); Bull. Soc. Chim. (4), *23*, 24 (1918). — **12**) F. LANGE, Arbeit. pharm. Inst. Berlin, *8*, 98 (1911). — **13**) M. BARROWCLIFF, Journ. Chem. Soc., *91*, 875 (1907). — **14**) BURKE u. SCALIONE, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 804 (1914). — **15**) l-Limonen: WALLACH, Lieb. Ann., *246*, 221. BERTRAM u. WALBAUM, l. c. ANDRES u. ANDREJEW, Ber. chem. Ges., *25*, 609 (1892). d-Limonen: WALLACH, Lieb. Ann., *227*, 287; *258*, 340. BEILSTEIN u. WIEGAND, Ber. chem. Ges., *15*, 2854. KWASNICK, l. c. — **16**) F. RABAK, Pharm. Rev., *23*, 229 (1905). — **17**) A. W. SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *5*, 971 (1913). — **18**) SCHORGER, Ebenda, *7*, 24 (1915). — **19**) Ebenda, *8*, 22 (1916). — **20**) SCHORGER, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 1040 (1917). — **21**) A. W. SCHORGER, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 1895 (1913). — **22**) H. G. SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind., *30*, 1353 (1912). — **23**) A. F. ODELL, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 824 (1912). — **24**) O. ASCHAN, Ber. chem. Ges., *39*, 1447 (1906). — **25**) ROBERTS, Journ. Chem. Soc., *107*, 1465 (1915). — **26**) H. THOMS, Ber. pharm. Ges. (1904), p. 24. — **27**) SCHIMMEL, Bericht April 1908. — **28**) F. W. SEMMLER u. B. ZAAR, Ber. chem. Ges., *44*, 815 (1911). — **29**) SCHIMMEL, Bericht April 1913. — **30**) FR. B. POWER u. FR. TUTIN, Journ. Chem. Soc., *89*, 1083 (1906). — **31**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1911. — **32**) G. LITTERER, Bull. Soc. Chim. (3), *33*, 1079 (1905). — **33**) H. HAENSEL, Bericht Okt. 1909 bis März 1910. — **34**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1911.

sinensis (**1**) und in der Fruchtschale von Citrus decumana (**2**). d-Limonen bei Xanthoxylum piperitum (**3**). Blätter von Fagara (**4**); d-Limonen bei Aegle marmelos (**5**).

Wurzelrinde von Croton Eluteria. d-Limonen und auch l-Limonen im Elemiöl (**6**). Cotinus Coggygria (**7**). 60% l-Limonen im Öl der Rinde von Eucalyptus Staigeriana (**8**). In Melaleuca pauciflora (**9**). Oft in Umbelliferen: Laserpitium latifolium (**10**); d-Limonen bei Sium cicutifolium (**11**); 60% d-Limonen im Öl von Apium graveolens (**12**); Bupleurum fruticosum (**13**); d-Limonen bei Imperatoria Ostruthium im Rhizom (**14**); sonst noch bei Carum, Foeniculum, Anethum. l-Limonen in verschiedenen Mentha-Ölen. In russischem Pfefferminzöl l-Limonen und wenig d-Limonen (**15**); l-Limonen in amerikanischem Krauseminzöl (**16**); Hedeoma pulegoides (**17**); verschiedene Monarda-Arten (**18**); d-Limonen in Lophanthus rugosus (**19**); Ocimum pilosum (**20**); 10—15% Limonen in spanischem Verbena-Öl (**21**). In Blumea balsamifera (**22**) und in Erigeron canadensis.

Limonen ist eine citronenartig riechende, bei 175° siedende Flüssigkeit (**23**). Dipenten ist optisch inaktiv. Für Limonen bestimmte WALLACH und CONRADY (**24**) α_D mit $-105°$, für d-Limonen $\alpha_D + 106{,}8°$. Wichtig zur Identifizierung ist die Herstellung des Tetrabromids. Man löst hierzu die zwischen 174—6° siedenden Ölfraktionen im vierfachen Volum Eisessig und fügt bis zur bleibenden Färbung Brom unter Kühlung zu; das sich krystallinisch abscheidende Tetrabromid wird abgesaugt, auf einer Tonplatte getrocknet und aus Essigäther umkrystallisiert. Die Bromide sind rhombisch-hemiedrisch, optisch aktiv, F 104—5° (**25**). Dipenten polymerisiert sich bei höheren Temperaturen, gibt, mit alkoholischer Schwefelsäure erwärmt, Terpinen, mit dem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt aber Cymolsulfonsäure und SO_2. Die von WAGNER (**26**) zuerst aufgestellte Konstitutionsformel des Limonens

$$CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup CH \cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \diagup \end{matrix} CH \cdot C \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$$

---

1) FENAROLI, Ann. chim. appl., *1*, 408 (1914). — **2**) ZOLLER, Journ. Ind. Eng. Chem., *10*, 364 (1918). — **3**) DURUTTIS, Arb. pharm. Inst. Berlin, *11*, 60 (1914). — **4**) R. F. BACON, The Philipp. Journ. Sci., *4*, 93 (1909). — **5**) SCHIMMEL, Bericht April 1910. — **6**) R. F. BACON, The Philipp. Journ. Sci., *4*, 93 (1909). A. M. CLOWER, Ebenda, *2*, 1 (1907); Amer. Chem. Journ., *39*, 613 (1908). — **7**) SCHIMMEL, Bericht April 1913. — **8**) R. T. BAKER u. H. G. SMITH, Pharm. Journ. (4), *22*, 571 (1906). SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind., *26*, 851 (1907). — **9**) BAKER u. SMITH, Journ. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, *45*, 365 (1913). — **10**) H. HAENSEL, Bericht Sept. 1905 bis April 1906. — **11**) FR. RABAK, The Midl. Drugg. and Pha. Rev., *43*, 5 (1909). — **12**) SCHIMMEL, Bericht April 1910. — **13**) L. FRANCESCONI u. G. SANNA, Gazz. chim. ital., *41*, I, 796 (1911). — **14**) F. LANGE, Arb. Pharm. Inst. Berlin, *8*, 98 (1911). — **15**) J. SCHINDELMEISER, Apoth.-Ztg., *21*, 927 (1906). — **16**) SCHIMMEL, Bericht April 1912. — **17**) M. BARROWCLIFF, Journ. Chem. Soc., *91*, 875 (1907). — **18**) WAKEMAN, Chem. Abstr. (1912), p. 1170. — **19**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1913. — **20**) PH. DE VILMORIN u. F. LEVALLOIS, Bull. Soc. Chim. (4), *15*, 342 (1914). — **21**) K. BHADURI, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 1772 (1914). — **22**) SCHIMMEL, Bericht April 1909. — **23**) Siedepunkt von Dipenten: O. WALLACH, Ber. chem. Ges., *40*, 600 (1907). F. W. SEMMLER, Ebenda, 751. — **24**) WALLACH u. CONRADY, Lieb. Ann., *252*, 144. — **25**) Vgl. WALLACH, Ebenda, *225*, 318; *239*, 3; *264*, 12. BAEYER u. VILLIGER, Ber. chem. Ges., *27*, 448. POWER u. KLEBER, Arch. Pharm., *232*, 646. Dipentendijodid: E. FROMM u. H. FLUCK, Lieb. Ann., *405*, 175 (1914). — **26**) G. WAGNER, Ber. chem. Ges., *27*, 1653, 2270 (1894). WALLACH, Lieb. Ann., *281*, 127 (1894). v. BAEYER, Ber. chem. Ges., *27*, 3485. TIEMANN u. SEMMLER, Ebenda, *28*, 2141 (1895). KREMERS, Chem. Zentr. (1896), I, 40. GODLEWSKY, Ebenda (1899), I, 1241. Oxydation mit O_3: HARRIES u. ADAM, Ebenda, *49*, 1034 (1916).

ist heute noch gültig. SEMMLER (1) hat darauf hingewiesen, daß, wie bei anderen Terpenen, auch bei Limonen und Dipenten die Existenz von Pseudoformen mit der Gruppe $CH_2 : C < \begin{matrix} CH_2 \cdot \\ CH_2 \cdot \end{matrix}$ anzunehmen ist; Dipenten soll nicht einfach die optisch inaktive Form des Ortholimonens sein, sondern ein Gemisch desselben mit ziemlich viel optisch aktivem Pseudolimonen $CH_2 : C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot C < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$ darstellen.

Bei der Feststellung der Limonenformel waren die Beziehungen des Dipentens zum Carvon von größter Bedeutung (2). Die Isomerisierung von l-Pinen zu Dipenten geht nicht über l-Limonen (3). Bei Oxydation von Limonen mit Chromylchlorid entsteht nach HENDERSON Cymol. Hydrierung, mit Platinschwarz katalysiert, gab Dihydrolimonen (4).

Silvestren ist ein in verschiedenen Coniferen vorgefundener Terpenkohlenwasserstoff. ATTERBERG (5) fand es im schwedischen Terpentinöl, sowie in den Nadeln von Pinus montana, BERTRAM und WALBAUM (6) in den Nadeln von Pinus silvestris und montana, ASCHAN und HJELT (7) in der Wurzel von Abies pectinata. Im Nadel- und Zweigöl von Libocedrus decurrens (8). Überall d-Silvestren. Differenzen nach dem Vegetationsstadium: TROGER und BENTIN (9) fanden im Kiefernadelöl d-Silvestren, doch nicht in den jungen Trieben. Viel Silvestren bei Pinus longifolia (10). l-Silvestren ist bei einer Burseracee gefunden: Bursera acuminata W. (Syn. Dacryodes hexandra Gris.) (11). Für Silvestren charakteristisch und nur noch dem (nativ nicht vorkommenden) Carvestren eigen, ist die Blaufärbung einer Eisessiglösung von Silvestren mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Reaktion gelingt schon mit silvestrenreichen Terpengemischen; andere Terpene geben eine rotgelbe bis rote Reaktion: WALLACH (12). Carvestren, dessen Konstitution durch die Synthese von PERKIN und TATTERSALL (13) sicher als $CH_2 < \begin{matrix} C(CH_3) : CH \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}$ bewiesen worden ist, ist nun nichts anderes als i-Silvestren. Die Synthese von d- und l-Silvestren ist von PERKIN (14) gleichfalls durchgeführt worden. Bei Behandlung des Bromids mit HCl und Zinkstaub liefert Silvestren nicht Paracymol wie Dipenten, sondern Metacymol, der obigen Konstitution entsprechend (15). Zur Unterscheidung von Limonen dient auch das Dichlorhydrat.

---

1) SEMMLER, Ber. chem. Ges., *33*, 1455 (1900). — 2) Vgl. auch E. DEUSSEN u. A. HAHN, Ebenda, *43*, 519 (1910). Beziehung zu Terpineol: W. H. PERKIN jun. u. S. PICKLES, Journ. Chem. Soc., *87*, 639 (1905). — 3) W. SMIRNOW, Chem. Zentr. (1910), I, 30. Nitrosochlorid: E. DEUSSEN, Ztsch. Riech- u. Geschmacksstoffe, *1*, Nr. 3 (1909). Oxydation: G. HENDERSON, Journ. Chem. Soc., *91*, 1871 (1907); *95*, 969 (1909). — 4) G. VAVON, Compt. rend., *152*, 1675 (1911). F. W. SEMMLER u. J. FELDSTEIN, Ber. chem. Ges., *47*, 384 (1914). — 5) A. ATTERBERG, Ebenda, *10*, 1202 (1877); *14*, 2530 (1881). WALLACH, Lieb. Ann., *230*, 240. H. W. FOSSE, Ber. pharm. Ges., *25*, 303 (1915). — 6) BERTRAM u. WALBAUM, Arch. Pharm., *231*, 290. — 7) ASCHAN u. HJELT, Chem.-Ztg., *18*, 1566. — 8) SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 22 (1916). — 9) J. TRÖGER u. A. BENTIN, Arch. Pharm., *242*, 521 (1904). — 10) SCHIMMEL, Bericht April 1911; Okt. 1911. — 11) A. MORE, Chem. Zentr. (1899), II, 210. SCHIMMEL, Bericht April 1914. — 12) WALLACH, Lieb. Ann., *239*, 27. — 13) W. H. PERKIN jun. u. G. TATTERSALL, Journ. Chem. Soc., *91*, 480 (1907). Derivate: J. KONDAKOW, Journ. prakt. Chem., *77*, 135 (1908). — 14) W. N. HAWORTH, W. H. PERKIN u. O. WALLACH, Journ. Chem. Soc., *103*, 1228 u. 2225 (1913). Derivate von Silvestren: O. WALLACH, Nachricht. Ges. Wiss. Göttingen (1907), p. 230. — 15) BAEYER u. VILLIGER, Ber. chem. Ges., *31*, 2067 (1898).

Phellandren, von PESCI (1) aus Oenanthe Phellandrium genauer charakterisiert und benannt, war schon CAHOURS (2) von Foeniculum bekannt gewesen und wurde später von zahlreichen Pflanzensecreten angegeben. Phellandren ist nur unter verminderterm Druck unzersetzt destillierbar. Zur Identifizierung ist die Herstellung von Phellandrennitrit wichtig (3). Phellandrendibromid gibt mit alkoholischer Kalilauge leicht Cymol. Die Untersuchungen von WALLACH und SEMMLER (4) haben zur Aufstellung folgender Konstitutionsformel für Phellandren geführt:

$$CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup CH \cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH : CH \diagup \end{matrix} CH \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}.$$ Dies ist das n- oder α-Phellandren.

Nach SEMMLER findet sich in verschiedener Menge häufig ein Pseudophellandren oder β-Phellandren $CH_2 : C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH : CH \end{matrix} > CH \cdot CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ in den ätherischen Ölen.

Die natürlichen Phellandrene sind optisch aktiv; sowohl d-Phellandren als l-Phellandren ist häufig anzutreffen; i-Phellandren wurde nie gefunden. Phellandren ist bei Coniferen nicht selten: Pinus contorta l-β-Phellandren (5). d-Phellandren bei Abies sibirica (6). In Zweigen und Nadeln von Abies concolor 15% (7). In Nadelöl von Ab. magnifica 52% l-Phellandren (8). Aus Picea excelsa, Pinus montana l-Phellandren. Zweige von Juniperus phoenicea (9). In indischen Ölgräsern. Im Costuswurzel-Öl ca. 0,4% Phellandren (10).

Im Rhizomsecret von Zingiber officinale und von Curcuma longa (11). In Myrica Gale (12). In Piper nigrum und im Aschantipfefferöl aus Piper Clusii DC. (13). Hauptbestandteil des ätherischen Öles von Monodora grandiflora (14): und zwar l-Phellandren. Japanisches Magnolia-Öl (15). Im Sternanisöl aus Illicium verum l-α-Phellandren und d-β-Phellandren (16). Blätter von Laurus nobilis (17). Sassafras officinalis. Cinnamomum pedunculatum (18). Vielleicht in Cinn. Oliveri (19). β-Phellandren in Zimtrindenöl (20). Wurzelrinde von Cinn. ceylanicum (21). d-α-Phellandren bei Cinn. Tamala (22). Cinn. Camphora. Blätter von Caesalpinia Sappan. Pelargonium odoratissimum W. Im Citronenöl β-Phellandren (23). Im Elemiöl über 90% d-Phellandren (24). Im Weihrauchöl. Hauptbestandteil des Öles von Schinus molle ist α-Phellandren (25). Bei Eucalyptus calophylla (26); fehlt in Eu. Macar-

1) L. PESCI, Ber. chem. Ges., *19*, 874 (1886). WALLACH, Lieb. Ann., *239*, 40. — 2) CAHOURS, Ebenda, *41*, 74. — 3) WALLACH u. GILDEMEISTER, Ebenda, *246*, 282. BERTRAM u. WALBAUM, l. c. WALLACH u. HERBIG, Lieb. Ann., *287*, 371 (1895). — 4) WALLACH u. LAUFFER, Ebenda, *313*, 345 (1900). WALLACH, Ebenda, *324*, 269 (1902); *336*, 9 (1904). SEMMLER, Ber. chem. Ges., *36*, 1749 (1903). — 5) SCHIMMEL, Bericht April 1913. — 6) J. SCHINDELMEISER, Chem.-Ztg., *31*, 759 (1907). — 7) SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 809 (1914). — 8) Ebenda, *7*, 24 (1915). — 9) J. RODIÉ, Bull. Soc. Chem. (3), *35*, 922 (1906). — 10) SEMMLER, Ber. chem. Ges., *47*, 2687 (1914). — 11) H. RUPE, Ebenda, *40*, 4909 (1907). SCHIMMEL, Bericht April 1911. — 12) C. J. ENKLAAR, Chem. Weekbl., *9*, 219 (1912). — 13) SCHIMMEL, Bericht April 1914. — 14) R. LEIMBACH, Wallach-Festschrift (1909), p. 502. — 15) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1907. — 16) Ebenda, April 1910; Okt. 1911. — 17) H. HAENSEL, Bericht Okt. 1907 bis März 1908. — 18) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1907. — 19) HARGREAVES, Journ. Chem. Soc., *109*, 751 (1916). — 20) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1908; April 1913. — 21) A. L. PILGRIM, Pharm. Weekbl., *46*, 50 (1909). — 22) SCHIMMEL, Bericht April 1910. — 23) E. GILDEMEISTER u. W. MÜLLER, Wallach-Festschrift (1909), p. 439. — 24) R. F. BACON, The Philipp. Journ. Sci., *4*, 93 (1909). A. M. CLOWER, Amer. Chem. Journ., *39*, 613 (1908). — 25) O. WALLACH, Nachricht. Kgl. Ges. Göttingen (1905), p. 2. SCHIMMEL, Bericht April 1908. ROURE-BERTRAND f. Bericht (2), *9*, 29 (1909). — 26) R. T. BAKER u. H. G. SMITH, Pharm. Journ. (4), *21*, 356 (1905). SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind., *37*, 272 (1918).

thuri (**1**); viel Phellandren bei Euc. piperita, auch in Euc. crebra (**2**); viel bei Euc. campanulata; l-Phellandren bei Euc. Andrewsii (**3**); l-Phellandren in Euc. acervula; ferner Phellandren bei linearis, regnans, Risdoni, delegatensis, obliqua, virgata, taeniola und coccifera (**4**). l-Phellandren aus Melaleuca bracteata (**5**). Pimenta acris und officinalis. Umbelliferen: Foeniculum (**6**); d-α-Phellandren aus Anethum graveolens (**7**); β-Phellandren bei Cuminum Cyminum (**8**). Vielleicht in Coriandrum sativum (**9**).

β-Phellandren in Bupleurum fruticosum (**10**). d-β-Phellandren einer der Hauptbestandteile des Öles von Seseli Bocconii (**11**); d-Phellandren im Imperatoria-Rhizom (**12**); d-Phellandren in Crithmum maritimum (**13**); in Ptychotis Ajowan, Angelica Archangelica, Oenanthe Phellandrium. Von Labiaten in Krauseminze (**14**); ferner in Artemisia Dracunculus und Absinthium (**15**), Solidago canadensis und Eupatorium capillifolium.

Über β-Phellandren und dessen Konstitution sind die Angaben von WALLACH (**16**) zu vergleichen. Über synthetisches α-Phellandren vergleiche WALLACH und KONDAKOW (**17**).

Als Terpinen wurde eine zuerst reichlich im ätherischen Öl von Origanum Majorana und der Früchte von Elettaria Cardamomum vorgefundene Terpenverbindung benannt, die WALLACH (**18**) als selbständigen Kohlenwasserstoff sehr beständiger Natur, welcher bei der Behandlung verschiedener Terpene mit kochender verdünnter H_2SO_4 entsteht, erkannte. Doch erwiesen sich die Terpinene nicht als einheitlich. Als α-Terpinen wäre nach WALLACH (**19**) die Verbindung $CH_3\cdot C\left\langle\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH \cdot CH \end{matrix}\right\rangle C\cdot CH\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$, welche SEMMLER (**20**) als Carvenen bezeichnete, zu führen. Dieselbe ist als natürlicher Pflanzenstoff wenig bekannt. Im Öl von Juniperus Sabina (**21**), zu 5,3%. Im Corianderöl (**22**). Sonst dürfte in der Pflanze nur γ-Terpinen als Stoffwechselprodukt in Betracht kommen, welches man aus den Nadeln von Pinus palustris kennt, ferner aus Cardamomenöl, dem Öl von Ramona stachyoides (**23**) und Origanum Majorana, Elemiöl (**24**), Artemisia Cina-

---

1) H. G. SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind., *26*, 851 (1907). — **2**) SCHIMMEL, Bericht April 1909. — **3**) Ebenda, Okt. 1912. BAKER u. SMITH, Journ. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, *45*, 365 (1912). — **4**) BAKER u. SMITH, Proc. Roy. Soc. Tasmania, April 1913, p. 139. — **5**) SCHIMMEL, Bericht April 1912. — **6**) Ebenda, April 1906. — **7**) Ebenda, Okt. 1908. — **8**) Ebenda, Okt. 1909. — **9**) H. WALBAUM u. W. MÜLLER, Wallach-Festschrift (1909), p. 654. — **10**) L. FRANCESCONI u. E. SERNAGIOTTO, Atti Acc. Linc. (5), *20*, II, 325, 388; *22*, I, 148 (1913); Gazz. chim. ital., *44*, II, 456 (1914); *46*, I, 119 (1916). — **11**) Dieselben, Acc. Linc. (5), *20*, II, 481 (1911); *22*, II, 116 (1913). — **12**) F. LANGE, Arbeit. Pharm. Inst. Berlin, *8*, 98 (1911). — **13**) FRANCESCONI u. SERNAGIOTTO, Acc. Linc. Roma (5), *22*, I, 231 (1913). — **14**) F. ELZE, Chem.-Ztg., *34*, 1175 (1910). SCHIMMEL, Bericht April 1912. — **15**) PAOLINI u. LOMONACO, Acc. Linc. (5), *23*, II, 123 (1914). — **16**) O. WALLACH, Lieb. Ann., *340*, 1 (1905). Oenanthe Phellandrium: J. KONDAKOW, Journ. prakt. Chem., *78*, 42 (1908). — **17**) O. WALLACH, Lieb. Ann., *359*, 265 (1908); Ztsch. Riech- u. Geschmacksstoffe, *1*, Nr. 2 (1909). J. KONDAKOW u. J. SCHINDELMEISER, Journ. prakt. Chem., *72*, 193 (1905); *75*, 141 (1907). — **18**) W. BILTZ, Ber. chem. Ges., *32*, 995 (1899). WEBER, Lieb. Ann., *238*, 89 (1887). WALLACH, Ebenda, *230*, 254; *239*, 33. — **19**) O. WALLACH, Nachricht. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen (1909), p. 391. — **20**) F. W. SEMMLER, Ber. chem. Ges., *41*, 4474 (1908); *42*, 522, 962, 4171 (1909). C. HARRIES u. R. MAJIMA, Ebenda, *41*, 2516 (1908). — **21**) SCHIMMEL, Bericht April 1911. J. W. AGNEW u. R. B. CROAD, The Analyst, *37*, 295 (1912). — **22**) H. WALBAUM u. W. MÜLLER, Wallach-Festschrift (1909), p. 654. — **23**) BURKE u. SCALIONE, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 804 (1914). — **24**) A. M. CLOVER, The Philipp. Journ. Sci., *2*, 1 (1907); Amer. Chem. Journ., *39*, 613 (1908).

Blütenköpfchen („Zittwersamen" des Handels) (1), Anethum graveolens (2), Ptychotis Ajowan (3), Coriandrum sativum (4). Die Darstellung reinen Terpinens findet sich bei WALLACH (5) behandelt. Die Konstitution von γ-Terpinen wird durch das Schema $CH_3 \cdot C\left\langle\begin{matrix} CH \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH \end{matrix}\right\rangle C \cdot CH\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$ wiedergegeben. Das β-Terpinen ist synthetisch gleichfalls dargestellt worden. Die Chemie der Terpinenreihe hat WALLACH (6) eingehend behandelt. β-Terpinen, über dessen charakteristische Reaktionen die Angaben von WALLACH einzusehen sind, hat die Konstitution $CH_2 : C\left\langle\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH \end{matrix}\right\rangle C \cdot CH\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$ Es ist in den bisher untersuchten Pflanzenprodukten sicher nicht in erheblicher Menge zugegen. Terpinen, d. h. ein Gemisch von γ-Terpinen mit wenig α-Terpinen siedet bei etwa 180°, ist optisch inaktiv, riecht cymolartig und wird im Gegensatze zu Limonen durch BECKMANNS Chromsäuremischung: 6 Teile Kaliumbichromat, 5 Teile Schwefelsäure, 30 Teile Wasser, in der Kälte sehr schnell zerstört (7). Es liefert bei der Oxydation Cymol. Zum Nachweise ist das Terpinennitrosit wichtig. WALLACH gab hierzu folgende Vorschrift: 2—3 g der Ölfraktion Kp. 180° werden mit Petroläther verdünnt, worauf man 2—3 g gelöstes $NaNO_2$ und Säure in kleinen Portionen zufügt. Nach 40 Stunden ist das unlösliche optisch inaktive Nitrosit von F 155° ausgeschieden. Dabei kommt sicher nur das α-Terpinen als wirksame Substanz in Betracht. Bezüglich Konstitutionsbestimmung (8) und Synthese der Terpinene (9) sei auf die Originalarbeiten verwiesen. Als ein zum Terpinen gehöriger Alkohol ist das mehrfach in ätherischen Ölen natürlich gebildete, von WALLACH (10) als Terpinenol-4 bezeichnete Produkt zu erwähnen. Es ist identisch mit dem Origanol von SEMMLER (11). Man kennt es von dem Wachholderbeeröl, Cypressenöl (12), Cardamomenöl und Majoranöl (13), Muskatnußöl (14), Elemiöl, Blütenköpfchen der Artemisia Cina (15). Die Konstitution dieses Stoffes ist:

$$CH_3 \cdot C\left\langle\begin{matrix} CH \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}\right\rangle C(OH) \cdot CH\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$$

Ein zur Dipentengruppe gehöriges Keton ist das Carvon $C_{10}H_{14}O$, als „Carvol" schon 1853 von VÖLCKEL (16) aus den Früchten von Carum Carvi angegeben. Es kommt sowohl als d-Carvon und l-Carvon natürlich vor. l-Carvon kennt man von Lindera sericea (17) und Mentha. d-Carvon betrifft die Umbelliferen. Carvon im Öl aus Zapfen von Taxodium distichum (18). In Libocedrus decurrens (19). In Grasölen. Bei Anethum graveolens (20);

1) J. SCHINDELMEISER, Apoth.-Ztg., *22*, 876 (1907). SCHIMMEL, Bericht Okt. 1908. — 2) SCHIMMEL, Ebenda. — 3) Ebenda, Okt. 1909. — 4) H. WALBAUM u. W. MÜLLER, Wallach-Festschrift (1909), p. 654. — 5) O. WALLACH, Lieb. Ann., *350*, 141 (1906). — 6) O. WALLACH, Ebenda, *356*, 197 (1907); *362*, 261, 285 (1908); Nachricht. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen (1908), p. 258, 264. J. KONDAKOW, Journ. prakt. Chem., *79*, 497 (1909). — 7) G. HENDERSON u. CAMERON, Journ. Chem. Soc., *95*, 969 (1909). — 8) T. AMENOMIYA, Ber. chem. Ges., *38*, 2730 (1905). WALLACH, Ebenda, *40*, 575 (1907). — 9) K. AUWERS u. F. VON DER HEYDEN, Ebenda, *42*, 2404, 2424 (1909). — 10) O. WALLACH, Lieb. Ann., *356*, 197 (1907). — 11) WALLACH u. F. BÖDECKER, Ber. chem. Ges., *40*, 596 (1907). — 12) SCHIMMEL, Bericht April 1913. — 13) Ebenda, Okt. 1909. — 14) Ebenda, April 1910. — 15) Ebenda, Okt. 1908. — 16) C. VÖLCKEL, Lieb. Ann., *85*, 246 (1853). — 17) KWASNICK, Ber. chem. Ges., *24*, 81. — 18) A. F. ODELL, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 824 (1912). 19) SCHIMMEL, Geschäftsber. April 1915. — 20) NIETZKI, Arch. Pharm., *204*, 317 (1874). SCHIMMEL, Bericht Okt. 1908).

Carum Carvi; Öl aus ungarischer Krauseminze 61—72% Carvon (1); amerikanische Krauseminze 66,5% Carvon (2).

Carvon ist der Riechstoff der Kümmelfrüchte. Der Riechstoff der Krauseminze scheint der Essigsäureester des Dihydrocarveols zu sein (3). Carvon siedet bei 230°. Es ist isomer mit Thymol und Carvacrol. In das letztere Phenol geht Carvon bei Behandlung mit glasigem P_2O_5 über: SCHWEIZER (4); bei der Reduktion gibt es Cymol. GOLDSCHMIDT und WALLACH (5) führten den wichtigen Nachweis, daß man das Carvon als ein zum Limonen gehöriges Keton anzusehen hat. Limonen-Nitrosochlorid liefert mit alkoholischem Kali Carvoxim, aus dem man mit verdünnter Schwefelsäure Carvon erhält. Mit Natrium und Alkohol behandelt, liefert Carvon den Alkohol Dihydrocarveol $C_{10}H_{17}(OH)$, der in Carum und Mentha als natürlicher Pflanzenstoff vorkommt. Deswegen muß Carvon Ketoncharakter besitzen. Wegen des Überganges in Carvacrol ist anzunehmen, daß die Ketogruppe des Carvons in Orthostellung zur Methylgruppe befindlich ist:

$$\text{Carvon:}\quad CH_3 \cdot C \left\langle \begin{matrix} CH \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{matrix} \right\rangle CH \cdot C \left\langle \begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \right.$$

$$\text{Dihydrocarveol:}\quad CH_3 \cdot CH \left\langle \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH(OH) \cdot CH_2 \end{matrix} \right\rangle CH \cdot C \left\langle \begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \right.$$

Carvon aus Kümmelöl hat nach BAEYER (6) $\alpha_D + 62{,}07^0$; l-Carvon aus Krauseminzöl $\alpha_D - 62{,}46^0$. Zur quantitativen Carvonbestimmung in pflanzlichen Secreten läßt sich die Überführung in Carvoxim benutzen (7). Der zum Carvon gehörige Kohlenwasserstoff, Limonen, findet sich zu 40—50% das Carvon begleitend, im Kümmelöl; früher wurde dieses Terpen hier als „Carven" bezeichnet.

Dacryden, $C_{10}H_{16}$, nach SMITH (8) der Hauptbestandteil des Öles aus den Blättern von Dacrydium Franklini; Kp. 165—166°, rechtsdrehend, unbekannte Konstitution.

Olibanol, $C_{10}H_{16}O$, unbekannte Konstitution, im Weihrauchöl (9); vielleicht in die Gruppe des Pinens gehörig.

---

1) SCHIMMEL, Bericht April 1909. F. ELZE, Chem.-Ztg., *34*, 1175 (1910). K. IRK, Pharm. Zentr.Halle, *52*, 1111 (1911). FLÜCKIGER, Ber. chem. Ges., *9*, 468 (1876). — 2) SCHIMMEL, Bericht April 1912. E. K. NELSON, U. S. Dept. Agr. Bur. of Chem. Circ. 92 (1912). — 3) E. K. NELSON, Ebenda, *92* (1912). SCHIMMEL, Bericht April 1912. — 4) SCHWEIZER, Journ. prakt. Chem., *24*, 271; *26*, 118. T. M. DORMAAR, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *23*, 394 (1904). — 5) GOLDSCHMIDT u. KISSER, Ber. chem. Ges., *20*, 2071 (1887). TILDEN, Jahresber. Chem. (1877), p. 429. WALLACH, Lieb. Ann., *275*, 110 (1893); *277*, 133; *279*, 366. BAEYER, Ber. chem. Ges., *26*, 820 (1893); *27*, 811, 1915 (1894). H. GOLDSCHMIDT u. COOPER, Ztsch. physik, Chem., *26*, 710 (1898). TSCHUGAEFF, Ber. chem. Ges., *33*, 735 (1900). H. RUPE u. SCHLOCHOFF, Ebenda, *38*, 1719 (1905). Überführung in Phellandren: C. HARRIES u. M. JOHNSON, Ebenda, p. 1832. Zur Carvonchemie ferner: E. KNOEVENAGEL u. SAMEL, Ebenda, *39*, 677 (1906). H. RUPE u. LIECHTENHAN, Ebenda, p. 1119. E. DEUSSEN, Ebenda, *43*, 519 (1910). G. VAVON, Compt. rend., *153*, 68 (1911). H. RUPE u. K. DORSCHKY, Ber. chem. Ges., *39*, 2112 (1906). RUPE u. TOMI, Ebenda, *47*, 3064 (1914). G. CIAMICIAN u. P. SILBER, Ebenda, *41*, 1928 (1908). Isomerisation: SERNAGIOTTO, Acc. Linc. (5), *23*, II, 70 (1914); Gazz. chim. ital., *48*, I, 52 (1918). A. MÜLLER, Journ. prakt. Chem., *93*, 10 (1916). — 6) A. BAEYER, Arch. Pharm., *221*, 283 (1883). — 7) KREMERS, Chem. Zentr. (1897), II, 146; (1899), II, 206; (1901), I, 706. WALTHER, Ebenda (1900), II, 970. — 8) H. G. SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind., *30*, 1353 (1912). — 9) E. FROMM u. E. AUTIN, Lieb. Ann., *401*, 253 (1913).

II. Gruppe des Pinens.

Das Pinen $C_{10}H_{16}$ konnte erst nach den Arbeiten WALLACHS (1) ausreichend charakterisiert werden. Wie beim Limonen, so zeigte es sich auch hier, daß früher dieselbe Substanz unter einer großen Zahl verschiedener Namen beschrieben worden war. Pinen existiert wie Phellandren und andere Terpene in zwei Formen, die als normale ($\geqslant C \cdot CH_3$) und Pseudoform ($= C : CH_2$) bezeichnet werden. Das ψ-Pinen wird gewöhnlich Nopinen oder β-Pinen genannt. α-Pinen und Nopinen kommen beide in ihrer d- und l-Modifikation natürlich vor; auch natürliches racemisches Pinen wurde gefunden. Es handelt sich hier um die am meisten verbreiteten Terpenkohlenwasserstoffe. Sie sind vor allem die wichtigsten Stoffe der Coniferensecrete (Terpentinöl). d-α-Pinen überwiegt bei Pinus Taeda, findet sich auch im russischen, schwedischen und deutschen Terpentinöl des Handels; l-α-Pinen ist in Pinus maritima, montana, Tsuga canadensis, Zapfen und Nadeln von Abies pectinata, in den Nadeln von Picea excelsa nachgewiesen. l-Pinen in den Knospen von Pin. maritima die Hauptmasse des Secretes (2). l-Pinen im französischen Terpentinöl (3); Pinus halepensis d-Pinen (4); racemisches Pinen in anderen rechtsdrehenden Handelsterpentinöl-Sorten (5). Wenig l-α-Pinen bei Pinus longifolia (6). Kiefernadelöl: d-Pinen, ebenso in dem Secret der jungen Triebe; bei Pinus silvestris d-Pinen, bei P. Strobus l-Pinen (7). In Pinus ponderosa im Öl von Nadeln und Zapfen l-α-Pinen 2% und 6%, l-β-Pinen 75% und 60%; Pinus Lambertiana desgl. 21 und 22% resp. 51 u. 40% (8). Pinus Sabineana 59% l-α-Pinen; Pin. contorta 3% l-α- und 50% l-β-Pinen (9). Pinus clausa (10); in Pinus edulis α und β-Pinen (11). Pinus monophylla 80—85% d-α-Pinen (12). Blätter und Zweige von Pinus heterophylla enthalten 4% des Öls an l-α-Pinen, 35—36% l-β-Pinen. Bei Pinus palustris Blätter und Zweige 8—9% α- und 44% β-Pinen; Blätter 2% α- und 50% β-Pinen; Zapfen 39—40% α- und 25% β-Pinen (Links-) (13). Linkspinen bei Picea excelsa (14). Abies pectinata und cephalonica (15). Abies concolor: l-α-Pinen im Öl der Nadeln und Rinde 12% und 9%, l-β-Pinen 42% und 60% (16). Abies magnifica 17% l-β-Pinen (17). Nadeln und Zweige von Larix americana 15,1% des Öles Ester und Pinen (18).

---

1) WALLACH, Lieb. Ann., *227*, 282; *246*, 283; *252*, 94; *258*, 340; *264*, 1 (1891). Vorkommen von Pinen: WALLACH, Ebenda, *227*, 282; *246*, 283; *252*, 94; *258*, 340; Arch. Pharm., *229*, 1; Lieb. Ann., *271*, 308. FLAWITZKI, Journ. prakt. Chem., *45*, 115. KURILOW, Ebenda, p. 123. MITTMANN, Arch. Pharm., *227*, 529. JAHNS, Ebenda, p. 174. ASCHAN u. HJELT, Chem.-Ztg., *18*, 1566. BIEDERMANN, Ber. chem. Ges., *8*, 1677 (1875). — 2) E. BELLONI, Chem. Zentr. (1906), I, 360. — 3) PALAZZO, Ann. di chim. appl., *7*, 88 (1916). TSAKALOTOS, Gazz. chim ital., *47*, I, 285 (1917). — 4) TSAKALOTOS, Journ. Pharm. et Chim. (7), *11*, 70 (1915). — 5) DARMOIS, Compt. rend., *149*, 730 (1909). — 6) SCHIMMEL, Bericht April 1911; Okt. 1911. RABAK, Pharm. Rev., *23*, 229 (1905). — 7) J. TRÖGER u. A. BENTIN, Arch. Pharm., *242*, 521 (1904). — 8) SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 893 (1914). — 9) Ebenda, *7*, *24* (1915). — 10) Ebenda, p. 321. — 11) SCHIMMEL, Bericht April 1913. — 12) A. W. SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *5*, 971 (1913). ADAMS, Ebenda, *7*, 957 (1915). — 13) SCHORGER, Ebenda, *6*, 723 (1914). Drehungsvermögen dieser Terpentinöle: CHS. H. HERTY, Journ. Amer. Chem. Soc., *30*, 863 (1908). Pin. serotina: Ebenda, p. 872; resinosa: G. B. FRANKFORTER, Ebenda, *28*, 1467 (1906). Pin. insularis: GEO. F. RICHMOND, The Philipp. Journ. Sci., *4*, 231 (1909). A. W. SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 541 (1914). M. TOCH, Ebenda, 720; Journ. Soc. Chem. Ind., *33*, 576 (1914). — 14) O. ASCHAN, Ber. chem. Ges., *39*, 1447 (1906); Ztsch. angew. Chem., *20*, 1811 (1907). — 15) E. J. EMMANUEL, Arch. Pharm., *250*, 104 (1912). A. TSAKALOTOS, Separat. 1908 (ohne Quellenangabe). — 16) SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 809 (1914). — 17) Ebenda, *7*, 24 (1915). 18) R. E. HANSON u. E. N. BABCOCK, Journ. Amer. Chem. Soc., *28*, 1198 (1906).

Blätter von Thuja plicata (**1**) nur 3—5% Pinen. Im Terpentinöl von Pseudotsuga Douglasii 25% l-α-Pinen und 48% l-β-Pinen (**2**). Pseudotsuga taxifolia l-Pinen, kein „Firpen" (**3**). Bei Libocedrus decurrens (**4**). Im Öl von Chamaecyparis obtusa (**5**). Bei Cupressus Lawsoniana 60 bis 61% d-α-Pinen (**6**). 85% d-Pinen im Öl aus den Zapfen von Taxodium distichum (**7**). Eine Artengruppe von Callitris enthält Pinen als Hauptbestandteil; in den Blättern beide optischaktive Pinene; d-Pinen bei Actinostrobus pyramidalis und Dacrydium (Pherosphaera) Fitzgeraldi; l-Pinen aus Phyllocladus rhomboidalis (**8**). Im ätherischen Öl der Zweige von Juniperus phoenicea 75% Pinen (**9**), α-Pinen im Wachholderbeeröl (**10**).

In manchen Grasölen: vielleicht in Cymbopogon sennaarensis vorhanden (**11**). Im Grasöl aus Cymbopogon javanensis l-α-Pinen (**12**). Wahrscheinlich in Kaempferia ethelae (**13**). Bei Alpinia Galanga wahrscheinlich d-Pinen (**14**). Bei Acorus Calamus (**15**). Pinen bei Piper acutifolium (**16**). Bei Myrica Gale (**17**). Aus Pilea (**18**). Bei Illicium anisatum d-α-Pinen (**19**).

Im Ylangöl aus Cananga odorata (**20**). Bei Monodora Myristica im ätherischen Öl der Samen (**21**). Im ätherischen Öl aus einigen Asarum-Arten. l-Pinen aus Blättern von Laurus nobilis (**22**). Aus der Wurzelrinde von Cinnamomum ceylanicum (**23**); β-Pinen im Zimtrindenöl (**24**). Bei Cinnamomum Oliveri (**25**). Aus den Blättern von Atherosperma moschatum 15—20% Pinen im ätherischen Öl (**26**). Im Muskatnußöl α-Pinen und β-Pinen (**27**). Im ätherischen Öl von Umbellularia californica 6% l-Pinen (**28**), ferner bei Sassafras officinale und Goesianum, Nectandra-Arten und anderen Lauraceen. Calycanthus: d-α- und l-α-Pinen (**29**). Das Öl aus den Früchten von Pittosporum undulatum lieferte 4% d-Pinen (**30**). Im Öl von Pelargonium odoratissimum. Xanthoxylum piperitum. Im Citronenöl immer Pinen (**31**): l-α-Pinen in geringer Menge und β-Pinen (**32**). Von anderer Seite wurde der Pinengehalt von Citronenöl auf Verfälschungen zurückgeführt (**33**).

---

1) J. W. Brandel, Pharm. Review, *26*, 248 (1908). R. E. Rose u. C. Livingston, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 201 (1911). — **2**) A. W. Schorger, Ebenda, *35*, 1895 (1913). — **3**) Schorger, Ebenda, *39*, 1040 (1917). — **4**) Schorger, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 22 (1916). — **5**) Uchida, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 699 (1916). — **6**) Schorger, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 631 (1914). Cupressus-terpentine: Roure-Bertrand f., Bericht (3), *5*, 25 (1912). G. Laloue, Bull. Soc. Chim. (4), *13*, 752 (1913). — **7**) A. F. Odell, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 824 (1912). — **8**) H. G. Smith, Journ. Soc. Chem. Ind., *30*, 1353 (1912). — **9**) J. C. Umney u. C. T. Bennett, Pharm. Journ. (4), *21*, 827 (1905). J. Rodié, Bull. Soc. Chim. (3), *35*, 922 (1906). — **10**) Schimmel, Bericht Okt. 1909; Okt. 1910. — **11**) Roberts, Journ. Chem. Soc., *107*, 1465 (1915). — **12**) Goulding u. Roberts, Ebenda, 314. — **13**) Hofman, Pharm. Weekbl., *56*, 1279 (1919). — **14**) Schimmel, Bericht Okt. 1910; April 1911. — **15**) F. W. Semmler u. Spornitz, Ber. chem. Ges., *46*, 3700 (1913). — **16**) H. Thoms, Arch. Pharm., *247*, 591 (1910). — **17**) C. J. Enklaar, Chem. Weekbl., *9*, 219 (1912). — **18**) Schimmel, Bericht Okt. 1906. — **19**) Ebenda, Okt. 1911. — **20**) R. F. Bacon, The Philipp. Journ. Sci, *3*, 65 (1908). — **21**) H. Thoms, Ber. pharm. Ges. (1904), p. 24. — **22**) H. Haensel, Bericht Okt. 1907 bis März 1908. H. Thoms u. B. Molle, Arch. Pharm., *242*, 161 (1904). — **23**) A. L. Pilgrim, Pharm. Weekbl., *46*, 50 (1909). — **24**) Schimmel, Bericht April 1913. — **25**) Hargreaves, Journ. Chem. Soc., *109*, 751 (1916). — **26**) M. E. Scott, Ebenda, *101*, 1612 (1912). — **27**) Schimmel, Bericht April 1910. — **28**) Fr. B. Power u. D. H. Lees, Journ. Chem. Soc., *85*, 629 (1904). — **29**) Miller, Taylor u. Eskew, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 2182 (1914). Scalione, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 729 (1916). — **30**) Power u. Tutin, Journ. Chem. Soc., *89*, 1083 (1906). — **31**) Schimmel, Bericht Okt. 1908. — **32**) E. Gildemeister u. W. Müller, Wallach-Festschrift (1909), p. 439. — **33**) E. M. Chace, U. S. Dept. Agr. Bur. of Chem. Circ. 46 (1910).

Im Petitgrainöl l-β-Pinen (**1**). Öl der Fruchtschale von Citrus decumana (**2**). Spurenweise im Chinottöl von Citrus sinensis d-Pinen (**3**). Aus Bursera acuminata W. (= Dacryodes hexandra Gris) α-Pinen (**4**). Ebenso im Weihrauchöl (**4**). Pinen im Myrrhenöl (Commiphora Myrrha) (**5**). Im Elemiöl (**6**). d-Pinen bei Canarium villosum (**7**). Bei Schinus molle (**8**). Pistacia Terebinthus und Lentiscus. Mastixöl (**9**). Canella alba. d-α-Pinen von Dryobalanops aromatica nebst β-Pinen (**10**). d-Pinen bei Eucalyptus calophylla (**11**). Eucalyptus piperita (**12**). d-Pinen als Hauptbestandteil im Öl der Blätter von Euc. acaciaeformis (**13**). Pinen bei Euc. Bridgesiana; l-Pinen bei Eu. laevopinea; d-Pinen bei Eu. dextropinea und den Blättern von Eu. novae-angliae (**14**), Eu. acervula, cordata, Gunnii, Muelleri, Perriniana, phlebophylla, unialata, urnigera, vernicosa, viminalis, Rodwayi (**15**). Eucal. globulus (**16**). Öl von Agonis flexuosa (**17**). Im Öl von einer Angophora 78% d-Pinen (**18**). 80—90% d-α-Pinen bei Melaleuca genistifolia (**19**). Bei einer Art von Leptospermum 25% d-Pinen (**20**). In den Blättern von Eugenia Chequen Mol. und Myrtus communis. Umbelliferen: aus Foeniculum officinale (**21**); d-Pinen bei Coriandrum sativum (**22**): hier d-α-Pinen neben etwas i-α-Pinen, sehr wenig β-Pinen (**23**). α-Pinen bei Ptychotis Ajowan (**24**). In Cuminum Cyminum i- und d-α-Pinen, sowie β-Pinen (**24**). Aus der blütenfreien Pflanze von Seseli Bocconii l-α-Pinen (**25**). Pinen im Rhizom von Imperatoria Ostruthium (**26**). d-Pinen im Öl aus Crithmum maritimum (**27**). Aus Oenanthe aquatica (**28**). Nopinen im Galbanumöl aus Ferula galbaniflua Boiss. (**29**). Aus Ferula asafoetida, Cicuta virosa, Petroselinum und Daucus. Aus Vitex Agnus-castus (**30**). l-Pinen aus Salvia grandiflora (**31**) und Salvia officinalis (**32**). Vielleicht in Thymus officinalis (**33**). Aus Hyssopus officinalis β-Pinen (**34**). Wenig l-Pinen aus Hedeoma pulegoides (**35**). Aus russischer Pfefferminze i-Pinen (**36**), in französischem Pfefferminzöl l-Pinen (**37**). Auch in Rosmarinus, Lavandula,

---

1) Schimmel, Bericht April 1914. — **2**) Zoller, Journ. Ind. Eng. Chem., *10*, 364 (1918). — **3**) Fenaroli, Ann. di Chim. appl., *1*, 408 (1914). — **4**) Schimmel, Bericht April 1914. — **5**) K. Lewinsohn, Arch. Pharm., *244*, 412 (1906). — **6**) R. F. Bacon, The Philipp. Journ. Sci., *4*, 93 (1909). — **7**) Bacon, Ebenda, *5*, 257 (1910). Schimmel, Bericht April 1914. — **8**) Roure-Bertrand f., Bericht (2), *9*, 29 (1909). G. Laloue, Bull. Soc. Chim., (4), *7*, 1101 (1910). — **9**) Schimmel, Geschäftsbericht April 1915. — **10**) Schimmel, Bericht April 1913. — **11**) R. T. Baker u. H. G. Smith, Pharm. Journ. (4), *21*, 356 (1905). — **12**) H. G. Smith, Journ. Soc. Chem. Ind., *26*, 851 (1907). — **13**) Schimmel, Bericht Okt. 1912. — **14**) R. T. Baker u. H. G. Smith, Journ. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, *45*, 267 (1913). — **15**) Dieselben, Proc. Roy. Soc. Tasman., April 1913, p. 139. — **16**) Burke u. Scalione, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 206 (1915). — **17**) Parry, Proc. Roy. Soc. Victoria, *26*, 367 (1915). — **18**) H. G. Smith, Journ. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, *47*, 106 (1914). — **19**) Schimmel, Bericht Okt. 1912. Baker u. Smith, Journ. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, *45*, 365 (1913). — **20**) Dieselben, Ebenda, Dec. 1905. — **21**) Schimmel, Bericht April 1906. — **22**) H. Haensel, Bericht Okt. 1907 bis März 1908. — **23**) H. Walbaum u. W. Müller, Wallach-Festschrift (1909), p. 654. — **24**) Schimmel, Bericht Okt. 1909. — **25**) Francesconi u. Sernagiotto, Atti Acc. Linc. (5), *20*, II, 481 (1911); *22*, II 116 (1913). — **26**) F. Lange, Arbeit. Pharm. Inst. Berlin, *8*, 98 (1911). — **27**) F. Borde, Bull. Sci. Pharm., *16*, 393 (1909). M. Delépine, Compt. rend., *150*, 1061 (1910); Bull. Soc. Chim. (4), *23*, 24 (1918). — **28**) J. Kondakow, Journ. prakt. Chem., *78*, 42 (1908). — **29**) F. W. Semmler, u. Jonas, Ber. chem. Ges., *47*, 2068 (1914). — **30**) H. Haensel, Bericht Okt. 1908 bis März 1909. — **31**) O. Wallach, Nachricht. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen (1905), p. 1. — **32**) T. F. Harvey, The Chem. and Drugg., *73*, 393 (1908). — **33**) J. Schindelmeiser, Apoth.-Ztg., *22*, 853 (1907). — **34**) Schimmel, Bericht April 1908. E. Gildemeister u. H. Köhler, Wallach-Festschrift (1909), p. 414. — **35**) M. Barrowcliff, Journ. Chem. Soc., *91*, 875 (1907). — **36**) J. Schindelmeiser, Apoth.-Ztg., *21*, 927 (1906). — **37**) Roure-Bertrand f., Bericht (2), *9*, 29 (1909).
Monarda fistulosa: d- und l-α-Pinen: Schimmel, Bericht, April-Okt. 1919, p. 3.

Ocimum Basilicum, Calamintha Nepeta, Satureja. Im Öl von Ramona stachyoides 6 % Pinen (**1**). Ferner in manchen Valerianaölen nachgewiesen. Aus Artemisia Cina inaktives α-Pinen (**2**). Aus Solidago (**3**), Helichrysum Stoechas gleichfalls dargestellt.

Für die Herstellung von optischaktivem Pinen fraktioniert man bei 160°, für d-Pinen amerikanisches Terpentinöl, für l-Pinen französisches Terpentinöl. Inaktives chemisch reines Pinen gewann man aus der Spaltung von Pinen-nitrosochlorid, durch Kochen mit Anilin: WALLACH, mit Kp = 155°. Die optischaktiven Modifikationen sind absolut rein wohl noch nicht dargestellt worden. Das Pinen ist leicht in isomere Terpenkohlenwasserstoffe überzuführen. Konzentrierte Schwefelsäure und andere Mittel bewirken Umlagerung zu Camphen. l-Pinen liefert in der Isomerisierung durch H_2SO_4 Dipenten, und zwar nicht über l-Limonen (**4**). Andere Produkte der Säureeinwirkung sind Terpinen, Terpinolen, Terpinhydrat.

Für die Erkennung von Pinen sehr wichtig ist sein Nitrosochlorid, welches man nach WALLACH aus Terpentinöl, Eissesig, Äthylnitrit und 33% HCl darstellt. Pinennitrosochlorid ist krystallinisch, F 103°, die Lösungen optisch inaktiv. Wichtig ist auch die Verbindung mit Piperidin zur Diagnose (**5**). Pinennitrosochlorid liefert bei längerem Stehen mit ätherischer Salzsäure Hydrochlorcarvoxim (**6**). Die Einwirkung von Brom auf Pinen ist keine einfache glatte Reaktion. Doch gibt Pinen hierbei ein krystallisierbares Dibromid von F 169° (**7**). Daß beim Einleiten von HCl-Gas in Terpentinöl sich ein fester krystallinischer Stoff abscheidet, entdeckte schon 1802 KIND (**8**): „camphre artificiel"; DUMAS, wie BERTHELOT (**9**), stellten fest, daß es sich um Bildung eines Dichlorhydrates handelt. Allerdings ist damit, wie die neueren Untersuchungen lehrten, eine Umlagerung zu Camphen verbunden. Die Konstitution von Pinen ist durch die Formel, welche 1894 WAGNER (**10**) aufstellte, wie besonders v. BAEYER (**11**) gezeigt hat, sichergestellt worden. Pinen hat nach dieser Auffassung eine Doppelbindung und ist eine bicyclische Verbindung der Struktur:

CH_2
HC — CH
$CH_3 \cdot C$ $\frac{CH_3}{CH_3} \cdot C$ CH_2
CH

1) BURKE u. SCALIONE, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 804 (1914). — **2**) J. SCHINDELMEISER, Apoth.-Ztg., *22*, 876 (1907). SCHIMMEL, Bericht Okt. 1908. — **3**) Hauptbestandteil bei Sol. canadensis u. nemoralis: MILLER u. ESKEW, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 2538 (1914). — **4**) W. SMIRNOW, Chem. Zentr., 1910, I, 30. Umwandlungen von Pinen: J. KONDAKOW, Chem.-Ztg., *29*, 1225 (1905). Pinen und Camphen: M. MAYER, Habilit.schr. Florenz 1911. Isopinen: O. ASCHAN, Öfv. Finska Vet. Soc. Förh., *51*, 1 (1909). — **5**) Vgl. P. GOLUBEW, Chem. Zentr., 1908, II, 1865. — **6**) BAEYER, Ber. chem. Ges., *29*, 3 (1896). MEAD u. KREMERS, Chem. Zentr. (1895), II, 928. — **7**) J. GODLEWSKI, Ebenda, 1905, II, 483. Bromzahl von Terpentinöl ist unverläßlich: F. UTZ, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind., *13*, 161 (1906). Jodaddition: CASANOVA, Boll. Chim. Farm., *48*, 684 (1909). — **8**) Vgl. SAUSSURE, Ann. Chim. et Phys. (2), *13*, 259 (1820). OPPERMANN, Pogg. Ann., *22*, 193 (1831). Chlorierung von Pinen: ASCHAN, Chem. Zentr., 1918, II, 952. — **9**) J. DUMAS, Ann. Chim. et Phys. (2), *52*, 400 (1833). M. BERTHELOT, Ebenda (3), *37*, 223 (1853). — **10**) G. WAGNER, Ber. chem. Ges., *27*, 1636 (1894). — **11**) A. v. BAEYER, Ebenda, *29*, 3 (1896). Eine etwas abweichende Formel bei TIEMANN u. SEMMLER, Ebenda, *28*, 1344, 1778 (1895); *29*, 3027 (1896). WAGNER u. Mitarbeiter, Ebenda, *29*, 881, 886; *32*, 2064 (1899).

Den in dieser Formel angenommenen dimethylierten Tetramethylenring nannte BAEYER (1) „Piceanring". Das Nopinen (2) hat die entsprechend abgeänderte Formel zu erhalten:

$$\alpha\text{-Pinen:}\quad CH_3\cdot C \lessgtr \begin{matrix} CH\cdot CH_2 \\ CH\cdot CH_2 \end{matrix} > CH\cdot C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

$$\beta\text{-Pinen (Nopinen):}\quad CH_2 : C < \begin{matrix} CH\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix} > CH\cdot C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Der Geruch des Terpentinöls rührt nach SCHIFF (3) von einem aldehydischen Oxydationsprodukt des Pinens her. Bei längerer Einwirkung von Sauerstoff auf Terpentinöl in Gegenwart von Wasser, im Sonnenlicht, entsteht die Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$: Sobrerol oder Pinolhydrat (4). Seine Konstitution ist: $CH_3\cdot C \lessgtr \begin{matrix} CH(OH)\cdot CH_2 \\ CH\ \cdot\ CH_2 \end{matrix} > CH\cdot C \lessgtr \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}(OH)$ Mit verdünnter Säure gekocht, spaltet es Wasser ab und liefert Pinol, nach WAGNER:

$$CH_3\cdot C \lessgtr \begin{matrix} CH\cdot CH_2 \\ CH\cdot CH_2 \end{matrix} > CH\cdot C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\quad (\text{O-Brücke})$$

WALLACH fand Pinol auch bei Behandlung von Terpineoldibromid mit alkoholischem Kali gebildet. Eine ähnliche Ringsprengung im „Piceanring" geht ferner vor sich bei der Entstehung von Terpinhydrat beim Kochen von Terpentinöl mit verdünnten Säuren. Diese Substanz war als gut krystallisierende Verbindung $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$ schon der älteren Chemie bekannt: 1827 VOGET (5). Dem Terpinhydrat wird die Konstitution

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C(OH)\cdot CH < \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix} > C(OH)CH_3 + H_2O$$

gegeben. $[C_{10}H_{18}(OH)_2 + H_2O]$

TIEMANN und SCHMIDT (6) nahmen an, daß das Terpinhydrat, welches auch aus Linalool entsteht, noch ein olefinischer Alkohol ohne Ringschluß sei:

$$\text{Linalool:}\quad CH_3\cdot C(OH) \begin{matrix} \diagup CH : CH_2 \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2 \diagup CH : C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix} \quad \begin{matrix} + 2\,H_2O \\ \rightarrow \end{matrix}$$

$$\rightarrow \text{Terpinhydrat}\quad CH_3\cdot C(OH) \begin{matrix} \diagup CH_2\cdot CH_2OH \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2 \diagup CH_2\cdot C(OH) < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix} + H_2O$$

Wenn Terpinhydrat in Terpin unter Wasserabgabe übergeht, so erfolgt jedenfalls Ringschluß. Terpin ist ein gesättigter Alkohol und in zwei raumisomeren Formen bekannt.

---

1) v. BAEYER, Ber. chem. Ges., *29*, 2775 (1896). — 2) Lit. O. WALLACH, Lieb. Ann., *357*, 49 (1907); *368*, 1 (1909). F. W. SEMMLER u. FELDSTEIN, Ber. chem. Ges., *47*, 384 (1914). J. SCHINDELMEISER, Chem.-Ztg., *32*, 8 (1908). B. AHLSTRÖM u. O. ASCHAN, Ber. chem. Ges., *39*, 1441 (1906). — 3) H. SCHIFF, Chem.-Ztg., *20*, 361 (1896). — 4) H. E. ARMSTRONG, Chem. News, *61*, 309 (1890). Ältere Literatur bei GINSBERG, Chem. Zentr., 1897, II, 419. G. HENDERSON u. W. J. ST. EASTBURN, Journ. Chem. Soc., *95*, 1465 (1909). — 5) Lit. bei GINSBERG, l. c. DUMAS u. PÉLIGOT, Ann. Chim. et Phys. (2), *57*, 334 (1834). LIST, Lieb. Ann., *67*, 362 (1848). DEVILLE, Ann. Chim. et Phys. (3), *27*, 80 (1849). ASCHAN, Chem. Zentr., 1919, I, p. 284. — 6) TIEMANN u. R. SCHMIDT, Ber. chem. Ges., *28*, 1781 (1895).

$$\frac{OH}{CH_3}>C<\frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}>C<\frac{H}{C(OH)<\frac{CH_3}{CH_3}}$$ Cis-Terpin

$$\frac{CH_3}{OH}>C<\frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}>C<\frac{H}{C(OH)<\frac{CH_3}{CH_3}}$$ Trans-Terpin (1)

Terpinhydrat wird auch bei der Hydrolyse von Dipenten und Limonen gewonnen. Reichlich Terpin erhält man nach BOUCHARDAT und OLIVIERO (2) bei der Einwirkung von Essigsäure und Ameisensäure auf Terpentinöl.

Hydratation durch Benzolsulfosäure und Essigsäureanhydrid führte beim α-Pinen zu α-Terpineol, bei Nopinen zu Fenchylalkohol (3). Die Oxydation des Pinens wurde u. a. durch HENDERSON (4) eingehend behandelt. Mit H_2O_2 entsteht viel α-Terpineol. Ozoneinwirkung führt über Ozonide zum Pinonaldehyd, dessen Disemicarbazon $C_{12}H_{22}N_6O_2$ ist (5). α-Pinonsäure

$$CH_3 \cdot CO - \overset{\displaystyle\ulcorner\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!\urcorner}{CH \cdot CH_2} \quad \frac{}{COOH \cdot CH_2} > CH \cdot C<\frac{CH_3}{CH_3}$$

entsteht bei der Oxydation von Pinen mit Kaliumpermanganat (6). Bei der Oxydation von Terpentinöl durch Luftsauerstoff, ebenso bei Pinen, Silvestren entsteht Ameisensäure (7). Reduktion durch Einwirkung feinverteilter Metalle auf Pinendämpfe lieferte zu 31% aromatische Kohlenwasserstoffe (8).

Die vollständige Synthese des Pinens steht noch aus. Wohl aber gelang es u. a. WALLACH (9) vom Nopinon aus aktives α-Pinen zu erreichen.

Das vom Pinen aus synthetisch dargestellte Pinocarveol $C_{10}H_{16}O$

$$CH_2:C<\frac{CH \cdot CH_2}{CH(OH) \cdot CH_2}>CH \cdot C<\frac{CH_3}{CH_3}$$ wurde von WALLACH (10) als natürliches Vorkommnis im Öl von Eucalyptus globulus aufgefunden. Das zugehörige Keton Pinocarvon $C_{10}H_{14}O$ ist nur als künstliches Produkt bekannt (11).

Hingegen ist das verwandte Keton Pinocamphon $C_{10}H_{16}O$

$$CH_3 \cdot CH<\frac{CH \cdot CH_2}{CO \cdot CH_2}>CH \cdot C<\frac{CH_3}{CH_3}$$ in seiner l-Modifikation im Öl von Hyssopus officinalis aufgefunden (12). Diesem Keton entspricht als Alkohol das künstlich dargestellte Pinocampheol $C_{10}H_{18}O$ (13).

---

1) A. GINSBERG, Chem. Zentr., 1897, II, 420. Reaktionen von Terpin: E. ISNARD, Ann. Chim. analyt. appl., *13*, 333 (1908). — 2) BOUCHARDAT u. OLIVIERO, Compt. rend., *116*, 257 (1893). — 3) PH. BARBIER u. V. GRIGNARD, Bull. Soc. Chim. (4), *5*, 512 (1909). Über Hydratation auch W. SMIRNOW, Chem. Zentr., 1908, I, 2152. Reduktion: FR. P. LEACH, Proc. Chem. Soc., *22*, 137 (1906). — 4) G. HENDERSON, GRAY, SMITH, Journ. Chem. Soc., *83*, 1299 (1903). HENDERSON u. HEILBRON, Ebenda, *93*, 288 (1908). HENDERSON u. AGNEW, Ebenda, *95*, 289 (1909). HENDERSON u. M. SUTHERLAND, Ebenda, *101*, 2288 (1912). — 5) C. HARRIES u. NERESHEIMER, Ber. chem. Ges., *41*, 38 (1908). HARRIES u. SPLAWA-NEYMAN, Ebenda, *42*, 879 (1909). — 6) Pinonsäure: PH. BARBIER u. V. GRIGNARD, Bull. Soc. Chim., *7*, 548 (1910). — 7) C. T. KINGZETT u. R. C. WOODCOCK, Journ. Soc. Chem. Ind., *29*, 791 (1910); *31*, 265 (1912). — 8) SABATIER, Compt. rend., *168*, 926 (1919). — 9) O. WALLACH, Lieb. Ann., *368*, 1 (1909). — 10) WALLACH, Nachricht. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen (1905), p. 3. — 11) Vgl. WALLACH, Lieb. Ann., *346*, 220 (1906). — 12) E. GILDEMEISTER u. H. KÖHLER, Wallach-Festschrift (1909), p. 414. — 13) L. TSCHUGAJEW, Chem. Zentr., 1908, I, 1179.

Das von FRANKFORTER (**1**) aus Pseudotsuga Douglasii Carr. angegebene „Firpen" $C_{10}H_{16}$ ist nach SCHORGER (**2**) nur l-Pinen.

Im finnischen Terpentin findet sich nach ASCHAN (**3**) ein neues mit Pinen nahe verwandtes Terpen, Kp 163—65°, einfach gesättigt, bicyclisch.

Terpineol, ein Alkohol $C_{10}H_{17}(OH)$, welches mit Terpinhydrat in nächster Beziehung steht, kommt anscheinend im Pflanzenreiche sehr häufig vor, während Terpinhydrat nativ nicht auftritt. Das Terpineol, eine flieder- oder maiglöckchenartig riechende Substanz, kennt man in beiden optischaktiven Modifikationen und als inaktiven Stoff aus ätherischen Ölen. Das Kienholz von Pinus palustris liefert ein Öl, das hauptsächlich aus l-α-Terpineol besteht (**4**). Terpineol in Pseudotsuga Douglasii (**2**). Im Cardamomenöl; in Asarum canadense. Wahrscheinlich im japanischen Magnoliaöl (**5**). Aus Illicium anisatum (**6**). l-α-Terpineol aus Cinnamomum glanduliferum (**7**). Aus Cinnamom. Camphora. Aus Ocotea usambarensis Engl., Rinde, 40% Linksterpineol (**8**). Aus Cayenne-Linaloeöl (aus Ocotea caudata?) weniger als 5% d-Terpineol (**9**). Lindera sericea. Muskatnußöl (**10**). i-Terpineol aus Peumus Boldus (**11**). Aus den Blüten von Robinia Pseudacacia (**12**). Im Réunion-Geraniumöl (**13**) i-α-Terpineol. In Citrusölen: Apfelsinenschalen; l-Terpineol in Limettöl (**14**), Terpinylacetat im Bergamotteöl (**15**). Linksterpineol im Linaloeöl von Bursera Delpechiana (**16**), auch im Öl aus den Samen. Terpineol aus Dryobalanops aromatica (**17**). Terpinylacetat aus Melaleuca trichostachya Lindl. (**18**), vielleicht auch Mel. gibbosa und pauciflora (**19**); i-Terpineol im Cajeputöl aus Mel. Leucadendron L.; im Niauliöl aus Mel. viridiflora Brogn. et. Gris. In Levisticum officinale, Valeriana officinalis, Origanum Majorana gefunden (**20**). Im Öl aus den Blüten der Artemisia Cina (**21**).

Künstlich erhält man Terpineol durch Kochen von Terpinhydrat mit verdünnter Säure: TILDEN (**22**). Nach WALLACH (**23**), dem wir die erste Reindarstellung von Terpineol verdanken, empfiehlt sich hierbei verdünnte Phosphorsäure. Festes Terpineol, F 35°, stellten zuerst BOUCHARDAT und VOIRY dar (**24**). Terpineol entsteht aus Terpin durch einfache Wasserabspaltung (WAGNER):

$$CH_3 \cdot C(OH) \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \diagdown \\ \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \diagup \end{matrix} CH \cdot C(OH) \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \\ \diagdown CH_3 \end{matrix} \rightarrow CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup CH_2 \cdot CH_2 \diagdown \\ \\ \diagdown CH \cdot CH_2 \diagup \end{matrix} CH \cdot C(OH) \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$$

Terpin — Terpineol

---

1) G. B. FRANKFORTER u. FR. C. FRARY, Journ. Amer. Chem. Soc., *28*, 1461, 1467 (1906). — **2**) SCHORGER, Ebenda, *39*, 1040 (1917). — **3**) O. ASCHAN, Chem. Zentr., 1919, I, p. 284. — **4**) J. E. TEEPLE, Journ. Amer. Chem. Soc., *30*, 412 (1908). — **5**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1907. — **6**) Ebenda, April 1910. — **7**) Ebenda, April 1913. — **8**) R. SCHMIDT u. K. WEILINGER, Ber. chem. Ges., *39*, 652 (1906). — **9**) SCHIMMEL, Bericht April 1909. — **10**) FR. B. POWER u. A. H. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *91*, 2037 (1907). — **11**) E. TARDY, Journ. Pharm. et Chim. (7), *19*, 132 (1904). — **12**) F. ELZE, Chem.-Ztg., *34*, 814 (1910). — **13**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1910; Okt. 1911. — **14**) H. HAENSEL, Bericht Okt. 1909 bis März 1910. — **15**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1911. — **16**) Ebenda, Okt. 1905. ROURE-BERTRAND f., Bericht (2), *8*, 18 (1909). — **17**) SCHIMMEL, Bericht April 1913. — **18**) Ebenda, April 1912. — **19**) Ebenda, Okt. 1912. R. T. BAKER u. H. G. SMITH, Journ. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, *45*, 365 (1913). — **20**) Lit. W. BILTZ, Ber. chem. Ges., *32*, 995 (1899). K. STEPHAN, Journ. prakt. Chem., *62*, 523 (1900). SCHIMMEL, Bericht 1897. BERTRAM u. GILDEMEISTER, Arch. Pharm., *228*, 483 (1890). STEPHAN u. HELLE, Ber. chem. Ges., *35*, 2147 (1902). H. E. BURGESS u. TH. H. PAGE, Proc. Chem. Soc., *20*, 181 (1904). — **21**) J. SCHINDELMEISER, Apoth.-Ztg., *22*, 876 (1907). SCHIMMEL, Bericht Okt. 1908. — **22**) TILDEN, Ber. chem. Ges., *12*, 848 (1879). — **23**) WALLACH, Lieb. Ann., *230*, 247; *291*, 342 (1896); Ber. chem. Ges., *28*, 1773 (1895). SEMMLER, Ebenda, p. 2189. v. BAEYER, Ebenda, *26*, 2861 (1893). — **24**) BOUCHARDAT u. VOIRY, Compt. rend., *104*, 996.

Ferner gelang es vom Linalool aus zum Terpineol zu kommen. Überhaupt ist Terpineol von verschiedenen Terpenen aus zugänglich (**1**). Auch die Totalsynthese ist gelungen (**2**).

Durch Wasserentziehung entsteht aus Terpineol der Kohlenwasserstoff Terpinolen $C_{10}H_{16}$, welchen man vorteilhaft durch Einwirkung von Oxalsäure auf festes Terpineol gewinnt: WALLACH (**3**). Dieses Terpen wurde seither als Pflanzenstoff im Thymusöl und Corianderöl nachgewiesen (**4**), auch im Elemiharzöl (**5**). Dem Terpineolen, einer optisch inaktiven Substanz, wird nach BAEYER (**6**) die Konstitution $CH_3 \cdot C \lessgtr \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C:C < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ gegeben. Beim weiteren Abbau entsteht Terpinen, eventuell erst Dipenten, endlich Cymol. Beim Kochen von Carvenen (α-Terpinen) mit Säure wird gleichfalls Terpinolen erhalten (**7**). Camphen ist ein dem Pinen nahestehender, und ein aus ihm durch Umlagerung leicht zu erhaltender Terpenkohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, der im reinen Zustande einen festen, aus Alkohol krystallisierbaren Stoff von F 48° darstellt: WALLACH (**8**). Es ist, wie Pinen, eine racemische Verbindung. In Pflanzensecreten kommt l-Camphen, wie besonders BERTRAM und WALBAUM (**9**) zeigten, durchaus nicht selten vor. Es ist nachgewiesen bei Larix sibirica; Abies sibirica (**10**); l-Camphen im Nadelöl von Abies concolor zu 8% (**11**); im Öl aus Blättern und Zweigen von Pinus heterophylla 10%; bei Pinus palustris in Blättern und Zweigen 13—14%, in Blättern 12—13%, in Zapfen 12% des Öles (**12**). In Pinus clausa (**13**). 5—6% des Öls von Pinus contorta (**14**). Im Öl von Pseudotsuga Douglasii Carr. (**15**). Aus den Zweigen von Juniperus phoenicea wenig l-Camphen (**16**). Im Wachholderbeerenöl (**17**). Im Cypressenöl. l-Camphen im Citronellöl (**18**). Aus Zingiber officinale Rechts-Camphen. Im ätherischen Costusöl Camphen ca. 0,4% (**19**). In Monodora grandiflora (**20**). Im Muskatnußöl. Vielleicht im Öl von Cinnamomum glanduliferum (**21**). Bei Cinnamomum Camphora. In Citronenöl und anderen (**22**) Citrusölen. Canarium villosum und Weihrauchöl (**23**). Aus Cotinus Coggygria (**24**). Eucalyptus globulus; Foeniculum officinale (**25**). i-Camphen in Rosmarinus. In Lavandula d-Camphen. Valerianaöl. Artemisia herba alba. Die Abtrennung des Camphens vom Pinen ist schwierig. Man benutzt hierzu die Überführung des Camphens durch

---

1) W. H. PERKIN u. S. PICKLES, Journ. Chem. Soc., *87*, 655 (1905). PH. BARBIER u. V. GRIGNARD, Compt. rend., *145*, 1425 (1907). — **2**) K. FISHER u. W. H. PERKIN jun., Journ. Chem. Soc., *93*, 1871 (1908). — **3**) WALLACH, Lieb. Ann., *227*, 283; *230*, 262; *239*, 23; *275*, 103 (1892). — **4**) J. SCHINDELMEISER, Apoth.-Ztg., *22*, 853 (1907). H. WALBAUM u. W. MÜLLER, Wallach-Festschrift (1909), p. 654. — **5**) CLOVER, The Philipp. Sci., *2*, 1 (1907). — **6**) v. BAEYER, Ber. chem. Ges., *27*, 436. — **7**) F. W. SEMMLER, Ebenda, *42*, 962 (1909). Reindarstellung: SEMMLER, Ebenda, p. 4644. — **8**) WALLACH, Lieb. Ann., *230*, 234. — Zur Bildung aus Pinen: L. SCHINDELMEISER, Chem-Ztg., *31*, 1198 (1907). A. HESSE, Ber. chem. Ges., *39*, 1127 (1906). — **9**) J. BERTRAM u. H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., *49*, 15 (1893). P. H. GOLUBEFF, Chem. Zentr. (1888), II, 1622. BOUCHARDAT, Compt. rend., *117*, 1094 (1893). SCHIMMEL, Chem. Zentr. (1902), II, 1208. J. SCHINDELMEISER, Ebenda (1903), I, 835. — **10**) P. GOLUBEW, Ebenda, 1910, I, 30. — **11**) SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 809 (1914). — **12**) A. W. SCHORGER, Ebenda, *6*, 723 (1914). — **13**) SCHORGER, Ebenda, *7*, 321 (1915). — **14**) Ebenda, p. 24. — **15**) J. W. BRANDEL, Pharm. Rev., *26*, 326 (1908). — **16**) J. RODIÉ, Bull. Soc. Chim. (3), *35*, 922 (1906). — **17**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1910. — **18**) Ebenda, April 1912. — **19**) SEMMLER u. FELDSTEIN, Ber. chem. Ges., *47*, 2687 (1914). — **20**) R. LEIMBACH, Wallach-Festschrift (1909), p. 502. — **21**) SCHIMMEL, Bericht April 1913. — **22**) E. GILDEMEISTER u. W. MÜLLER, Wallach-Festschrift (1909), p. 439. — **23**) SCHIMMEL, Bericht April 1914. — **24**) Ebenda, April 1913. — **25**) Ebenda, April 1906.

Erwärmen mit Essigsäure und etwas Mineralsäure in Isoborneol nach BERTRAM und WALBAUM (**1**). Letzteres läßt sich jedoch bei Gegenwart größerer Pinenmengen von dem aus Pinen gleichzeitig gebildeten Terpineol nicht fraktionieren. Mit Chromsäure oxydiert, liefert Camphen Campher und Oxycampher (**2**). Künstliches Camphen ist kaum eine einheitliche Substanz. Die Konstitution des Camphens ist durch BREDT, WAGNER, BOUVEAULT, DODGE, SEMMLER, ASCHAN, HENDERSON (**3**) in verschiedener Weise aufgefaßt worden, ohne daß bisher eine endgültige Entscheidung gefallen wäre. Von einer Reihe der genannten Forscher wird die „semicyclische Formel“ bevorzugt:

CH
CH_3 > C — CH_2
CH_3
| CH_2 |
CH_2=C — CH_2
CH

welche die Doppelbildung außerhalb des Ringes annimmt (WAGNER, SEMMLER). Oxydation mit $KMnO_4$ liefert Camphencamphersäure $C_8H_{14}(COOH)_2$ oder Camphensäure, eine gesättigte monocyclische Dicarbonsäure (**4**).

Fenchen, ein von WALLACH (**5**) aus Fenchylalkohol, dem Reduktionsprodukt des Fenchons, künstlich dargestellter Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, Kp. 158—160°, ist nativ nicht gefunden worden.

Das Borneol $C_{10}H_{18}O$, ein Alkohol der Form $C_{10}H_{17}(OH)$ ist aus dem Secrete von Dryobalanops, dem „Borneocampher“, schon seit 1840 bekannt: PELOUZE (**6**). Es ist sowohl in seiner inaktiven Modifikation, als in seinen beiden optischaktiven Formen, und sowohl als freier Alkohol wie als Ester, besonders als Acetat, ein sehr verbreiteter Secretbestandteil. Der Dryobalanopscampher ist d-Borneol. l-Borneol als Acetat außerordentlich verbreitet bei Coniferen; nach BERTRAM und WALBAUM (**7**) bei Abies pectinata, Tsuga canadensis, Nadeln von Picea excelsa, Larix sibirica, Pinus montana und nigricans. l-Borneol aus Knospen von Pinus maritima (**8**). 5,9% Bornylacetat im Latschenöl (Pinus montana), ebenso im Edeltannenöl (**9**). Öl der Nadeln von Pin. halepensis 7,4% Bornylacetat (**10**). Im Öl aus Pinus Murrayana und Picea Engelmannii 8,5%. Pinus edulis und flexilis

---

1) Vgl. TSAKALOTOS, Journ. Pharm. et Chim. (7), *17*, 198 (1918). — **2**) KACHLER u. SPITZER, Lieb. Ann., *200*, 341. Über Oxydation von Camphen ferner: ST. MOYCHO u. ZIENKOWSKY, Ebenda, *340*, 17 (1905). O. ASCHAN, Chem. Zentr. (1912), I, 415. F. W. SEMMLER, Ber. chem. Ges., *42*, 246 (1909). HENDERSON, HEILBRON u. HOWIE, Journ. Chem. Soc., *105*, 1367 (1914). Derivate: MILOBENDSKI, Chem. Zentr., 1908, I, 1180. Isomerie: O. WALLACH, Lieb. Ann., *357*, 72 (1907). — **3**) BREDT u. JAGELKI, Ebenda, *310*, 112 (1900). BOUVEAULT, Bull. Soc. Chim. (3), *23*, 533 (1900). WAGNER, Ber. chem. Ges., *33*, 2124 (1900). SEMMLER, Ebenda, *35*, 1016 (1902). DODGE, Chem. Zentr., 1902, II, 591. G. WAGNER, MOYCHO u. ZIENKOWSKY, Ber. chem. Ges., *37*, 1032 (1904). O. ASCHAN, Lieb. Ann., *383*, 1 (1911). G. HENDERSON u. HEILBRON, Journ. Chem. Soc., *99*, 1901 (1911). E. BUCHNER u. W. WEIGAND, Ber. chem. Ges., *46*, 759 (1913). J. HOUBEN u. E. WILLFROTH, Ebenda, 2283. W. N. HAWORTH u. KING, Journ. Chem. Soc., *105*, 1342 (1914). — **4**) O. ASCHAN, Lieb. Ann., *375*, 336 (1910). — **5**) O. WALLACH, Ebenda, *363*, 149. KONDAKOW u. LUTSCHININ, Journ. prakt. Chem., *62*, 1 (1900); Chem.-Ztg., *25*, 131 (1901). Beziehungen z. Camphangruppe: KONDAKOW, Journ. prakt. Chem., *74*, 420 (1906). — **6**) PELOUZE, Compt. rend., *11*, 365 (1840). CH. GERHARDT, Journ. prakt. Chem., *28*, 45 (1843). KACHLER, Ber. chem. Ges., *11*, 460 (1878); Lieb. Ann., *197*, 86 (1879). — **7**) BERTRAM u. WALBAUM, Arch. Pharm., *231*, 290. P. GOLUBEW, Chem. Zentr., 1905, I, 95. — **8**) E. BELLONI, Boll. Chim. Farm., *45*, 185 (1906). — **9**) SCHIMMEL, Bericht April 1906. — **10**) Ebenda, Okt. 1906.

15 % Bornylacetat (**1**). Öl von Pinus Pumilio l-Bornylacetat (**2**). Bornylester im Öl von Pinus Sabineana 3,5%, von Pin. contorta 2%, von Abies magnifica Murr. 3,5% (**3**).

Im Nadel- und Rindenöl von Abies concolor an freiem Borneol 9,5% und 4,5 % (**4**). l-Bornylacetat im schwedischen Kiefernadelöl und in Abies pectinata (**5**). Bornylacetat im Kiefernadelöl (**6**). Ferner nach SCHORGER (**7**):

Im Öl von	Pinus heterophylla		Pinus palustris	
	Öl aus Blättern und Zweigen	Blätter und Zweigen	Blätter	Zapfen
Borneol frei.	11,4%	10,0%	9,8%	7,6%
Borneol als Ester . .	3,5%	2,4%	2,0%	1,4%

Öl aus Edeltannenzapfen 0,85% Bornylacetat (**8**). Edeltannenöl 39,2% Ester berechnet als Bornylacetat (**9**). Picea rubens 66,2% Bornylacetat und 7,76% freies Borneol (**10**). Picea excelsa Bornylacetat (**11**). Borneol in Pseudotsuga Douglasii (**12**): Bornylacetat 6,1 %, freies Borneol 6,5 %. Bornylester im Laub von Thuja plicata (**13**). Libocedrus decurrens (**14**). Aus Cupressus Lawsoniana 11% freies und 11,5% verestertes Borneol (**15**). Aus Juniperus virginiana. — Ferner im Citronellgrasöl und aus Zingiber officinale (**16**). Cardamomenöl. In Piper camphoriferum und angustifolium (**17**). Aristolochia Serpentaria und Asarum canadense. Myristica fragrans. Wurzelrinde von Cinnamomum ceylanicum (**18**). Cinnamomum Camphora (**19**). In Persea pubescens etwas Borneol (**20**). In Calycanthus occidentalis (**21**). d-Borneol im Weihrauchöl (**22**). Ebenso bei Dryobalanops aromatica Gärtn. (**23**). In Corianderöl l-Borneol (**24**). Salvia triloba 3,6% Bornylacetat (**25**). Im Öl aus Salvia officinalis (**26**). Im Rosmarinöl 3,15% Bornylacetat und 16,27% freies Borneol (**27**). In Lavandula und Thymus; Satureja, Rosmarinus und Lavandula spica führen d-Borneol (**28**).

---

1) J. SVENHOLT, Midl. Drugg. and Pharm. Rev., *43*, 611 (1910). — **2**) E. BÖCKER u. A. HAHN, Journ. prakt. Chem., *83*, 489 (1911). — **3**) SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 24 (1915). — **4**) SCHORGER, Ebenda, *6*, 809 (1914). — **5**) EKEKRANTZ, Med. Vet. Ak. Nobelinstit., *5*, 1 (1919). — **6**) J. TRÖGER u. A. BENTIN, Arch. Pharm., *242*, 521 (1904). — **7**) A. W. SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 723 (1914). — **8**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1905. — **9**) H. HAENSEL, Bericht Okt. 1908 bis März 1909. — **10**) R. E. HANSON u. E. N. BABCOCK, Journ. Amer. Chem. Soc., *28*, 1198 (1906). — **11**) SCHIMMEL, Bericht April 1911. — **12**) J. W. BRANDEL, Pharm. Rev., *26*, 326 (1908). A. W. SCHORGER, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 1895 (1913). — **13**) BRANDEL, Pharm. Rev., *26*, 248 (1908). WALLACH, Nachricht. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen (1905), p. 6. — **14**) SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 22 (1916). — **15**) SCHORGER, Ebenda, *6*, 631 (1914). — **16**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1905. — **17**) H. THOMS, Arch. Pharm., *247*, 591 (1910). — **18**) A. L. PILGRIM, Pharm. Weekbl., *46*, 50 (1909). — **19**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1906. — **20**) Ebenda, April 1912. F. RABAK, U. S. Dept. Agr. Bur. Plant. Ind., Bull., 235 (1912). — **21**) SCALIONE, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 729 (1916). MILLER, TAYLOR u. ESKEW, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 2182 (1914). — **22**) E. FROMM u. E. AUTIN, Lieb. Ann., *401*, 253 (1913). — **23**) J. M. JANSE, Ann. Jard. bot. Buitenzorg (2), 3. Suppl. 2° Part., p. 947 (Treub-Festschrift). SCHIMMEL, Bericht April 1913. — **24**) H. WALBAUM u. W. MÜLLER, Wallach-Festschrift (1909), p. 654. — **25**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1907. — **26**) T. F. HARVEY, The Chem. and Drugg., *73*, 393 (1908). — **27**) H. HAENSEL, Bericht Okt. 1908 bis März 1909. P. JEANCARD u. C. SATIE, Rev. gén. Chim. pure et appl., *14*, 125 (1911). — **28**) GERHARDT, Compt. rend., *14*, 832 (1842); Ann. Chim. et Phys. (3), *7*, 275 (1843). HIRSCHSOHN, Pharm. Ztsch. Rußl. (1892), Nr. 38. KREMERS, Pharm. Rdsch., *13*, 135.

Achillea nobilis (**1**). Bornylacetat von Solidago nemoralis (**2**). Die Blätter von Blumea balsamifera liefern fast reines l-Borneol (**3**). Artemisia frigida lieferte 43% Borneol (**4**). Artemisia arborescens (**5**). Auch in Tanacetum vulgare und Chrysanthemum parthenium.

Borneol bildet feste krystallinische Massen von campherähnlichem Geruche, F 205°. Es steht in nächster Beziehung zum Lauraceencampher. Wie 1859 Berthelot (**6**) zeigte, wird Campher durch Reduktion in Borneol übergeführt. Wallach (**7**) hat als beste Methode hierzu die Reduktion mittels Natrium in alkoholischer Lösung angegeben. Umgekehrt erhält man durch Oxydation aus Borneol Campher. Dieser Prozeß vollzieht sich durch Kupfer katalysiert bei 300° (**8**). Für das verbreitete Vorkommen von Borneol neben Pinen ist die chemische Beziehung beider Terpene von Interesse. Bouchardat und Lafont (**9**) haben dargetan, daß l-Pinen mit Benzoësäure längere Zeit auf 150° erhitzt l-Borneolbenzoylester liefert. Ein Seitenstück dazu bildet die Umlagerung des Pinens bei der Einwirkung von Salzsäure. Denn, wie Wagner und Brykner (**10**) festgestellt haben, sind die bis dahin als Pinenchlorhydrate beschriebenen Verbindungen keine Pinenderivate, sondern Haloidabkömmlinge von Borneol. Der Übergang von Pinen zu Borneol wird in der Weise erklärt, daß man eine Sprengung des Piceanringes mit Bildung von Terpinolester annimmt, aus dem nun durch innere Kondensation Borneolderivate gebildet werden können.

$C \cdot CH_3$; HC, CH; $C\langle^{CH_3}_{CH_3}$; H_2C, CH_2; CH

Pinen

$\xrightarrow{HCl}$

$C \cdot CH_3$; H_2C, CH; $Cl \cdot C\langle^{CH_3}_{CH_3}$; H_2C, CH_2; CH

Terpineolchlorhydrat

$\rightarrow$

$C \cdot CH_3$; H_2C, CHCl; $C\langle^{CH_3}_{CH_3}$; H_2C, CH_2; CH

Bornylchlorid

Borneol ist der zum Campher, seinem Keton, zugehörige sekundäre Alkohol, und man erhält bei der Reduktion der beiden optisch aktiven Camphermodifikationen auch die entsprechende Form des Borneols. Aus der nunmehr vollständig sichergestellten Bredtschen Campher-Konstitutionsformel folgt als Konstitution des Borneols (**11**):

---

1) P. Echtermeyer, Arch. Pharm., *243*, 238 (1905). — **2**) Schimmel, Bericht April 1906. Miller u. Eskew, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 2538 (1914). Für Sol. rugosa: Miller u. Mossely, Ebenda, *37*, 1285 (1915). — **3**) R. F. Bacon, The Philipp. Journ. Sci., *4*, 93 (1909). Schimmel, Bericht April 1909. — **4**) F. Rabak, U. S. Dept. Bur. of Plant. Ind., Bull. 235 (1912). Schimmel, Bericht April 1912. — **5**) Jona, Ann. Chim. anal. appl., *1*, 64 (1914). — **6**) Berthelot, Lieb. Ann., *112*, 356 (1859). — **7**) Wallach, Ebenda, *230*, 225. — **8**) J. Aloy u. V. Brustier, Journ. Pharm. et Chim. (7), *10*, 49 (1914). — **9**) G. Bouchardat u. J. Lafont, Compt. rend., *102*, 171 (1886); *113*, 351. — **10**) G. Wagner u. Brykner, Ber. chem. Ges., *32*, 2302 (1899). J. Houben, Ebenda, *39*, 1700 (1906). A. Hesse, Ebenda, p. 1127. Ferner O. Schmidt, Chem. Zentr. (1906), II, 722. Übergang von Borneol in Camphen: H. Meerwein, Lieb. Ann., *405*, 129 (1914). A. Haller u. E. Bauer, Compt. rend., *142*, 677 (1906). — **11**) Vgl. aber auch J. Kondakow, Chem.-Ztg., *30*, 497 (1906). Kondakow u. J. Schindelmeiser, Journ. prakt. Chem., *75*, 529 (1907).

$$\begin{array}{c} C \cdot CH_3 \\ H_2C \quad H_3C\text{-}C\text{-}CH_3 \quad CHOH \\ H_2C \qquad\qquad CH_2 \\ CH \end{array} \quad \text{oder} \quad CH_3 \cdot C{<}{\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CHOH \cdot CH_2 \end{array}}{>}CH \cdot C{<}{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}}$$

Aus den Bornylhalogenestern entstehen bei Reduktion mit Zinkstaub Kohlenwasserstoffe, und zwar aus Bornylchlorid, das oben erwähnte Camphen, während das Jodid zunächst Camphan $CH_3 \cdot C{<}{\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array}}{>}CH \cdot C{<}{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}}$ und bei dessen Behandlung mit Kaliumacetat Camphen und das ungesättigte Bornylen, nach WAGNER und BRYKNER (1): $CH_3 \cdot C{<}{\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH : CH \end{array}}{>}CH \cdot C{<}{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}}$ ergibt.

Nach den Untersuchungen von BERTRAM und WALBAUM (2) entsteht sowohl bei der Reduktion des Camphers zu Borneol neben diesem, als auch bei der Oxydation von Camphen ein dem Borneol isomerer Alkohol, das Isoborneol, welches angeblich auch im Öl aus Abies sibirica gefunden wird (3). SEMMLER (4) erklärt Isoborneol für einen tertiären Alkohol, welcher ein anderes Kohlenstoffskelett als Borneol besitzt. Durch Wasserabspaltung bildet Isoborneol viel leichter Camphen als das Borneol. Nach WAGNER wäre Isoborneol

$$\begin{array}{c} CH \\ {\begin{array}{l} H_3C \\ H_3C \end{array}}{>}C \qquad CH_2 \\ CH_2 \\ {\begin{array}{l} HO \\ H_3C \end{array}}{>}C \qquad CH_2 \\ CH \end{array}$$

Das Bornylacetat ist eine gut krystallisierende Substanz von F 29° Zur Charakterisierung des Borneols läßt sich auch das durch Einwirkung von Phenylisocyanat entstehende Bornylphenylurethan verwenden: F 138°.

Das Keton des Borneols ist der Campher, welcher wie Borneol in zwei optisch aktiven Modifikationen aus pflanzlichen Secreten bekannt ist. d-Campher ist der bekannte Lauraceencampher, welchen man außer in einigen Cinnamomum-Arten in verschiedenen Blütenpflanzen nachweisen konnte. Die Handelsware stammt von Cinnamomum Camphora (L.), und zwar aus den Secretbehältern des Stammes, indessen ist das Secret aller Teile dieses Baumes reich an Campher. Die Physiologie der Entstehung des Camphers

---

1) G. WAGNER u. W. BRYKNER, Ber. chem. Ges., *33*, 2121 (1900). KONDAKOW, Journ. prakt. Chem., *67*, 280 (1903). G. HENDERSON u. W. CAW, Journ. Chem. Soc., *101*, 1416 (1912). — 2) BERTRAM u. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., *49*, 1. — 3) J. SCHINDELMEISER, Chem.-Ztg., *31*, 760 (1907). Über ein neues Borneol aus Terecampherchlorhydrat: O. ASCHAN, Ber. chem. Ges., *41*, 1092 (1908); Camphenhydrat spaltet leicht Wasser ab. — 4) SEMMLER, Ebenda, *33*, 774 (1900). L. BOUVEAULT u. G. BLANC, Compt. rend., *140*, 93 (1905).

wurde durch TSCHIRCH und SHIRASAWA (1) studiert. Nach diesen Mitteilungen entsteht das Secret schon früh in den jungen Teilen hinter den Vegetationspunkten; alte Blätter enthalten aber reichlicher Öl als junge. Anfangs ist das Secret gelb; später farblos und leicht flüchtig und scheidet leicht Campher aus. Offenbar handelt es sich um Oxydationsprozesse. Sekundär gelangt Campher als Sublimationsprodukt in Höhlungen und Spalten des Stammholzes, wo er sich als krystallinische Massen ansammelt. Daß pathologische Verhältnisse hierbei mitspielen können, ist nicht ausgeschlossen (2). Über die Ursachen der Veränderlichkeit des Gehaltes an Campher bei den in Florida kultivierten Bäumen vgl. HOOD (3). Den größten Camphergehalt besitzt das Öl aus den Blättern und den jüngsten Teilen der Zweige. Das Blätteröl ist fast oder ganz frei von Safrol, während das Öl aus dem Stammholz viel Safrol enthält. Daß im Mittelmeergebiete gepflanzte Campherbäume keinen Campher produzieren, war eine irrige Angabe (4). Die außerordentlich zahlreichen Bestandteile des rohen Campheröles des Handels, von denen, neben 20—23% d-Campher, l-Pinen, Limonen, Dipenten, Terpineol, Cineol, Sesquiterpene, Safrol und Eugenol genannt seien, haben OISHI und YOSHIDA (5) ermittelt. d-Campher auch in dem Öle der Zimtrinde (6), in der Wurzelrinde von Cinnamomum ceylanicum (7), aus den Blättern von Cinnamomum glanduliferum (8), im Öl von Cinnamomum Oliveri (9).

Man kennt außerdem Campher vom Cardamomenöl; aus Alpinia Galanga (10); im Kalmusöl (11). Aus Piper camphoriferum und angustifolium, jedoch nicht von P. lineatum Rz. et Pav. (12).

21% d-Campher im Öl von Persea pubescens (13). Sassafras officinalis. 15—20% Campher aus den Blättern von Atherosperma moschatum (14). d-Campher in ziemlicher Menge im ätherischen Öl von Chenopodium ambrosioides (15). Im Öl der süßen Orange und des Citronenbaumes d-Campher (16). Auch bei Dryobalanops aromatica (17). Im Öl der Früchte von Foeniculum officinale 0,4—0,5% Campher (18). Linkscampher im Öl aus Ajuga Iva Schreb. (19), ebenso aus Salvia grandiflora (20) und Salvia officinalis (21). Rechtscampher hingegen bei Lavandula Stoechas (22). In Rosmarinöl d- und l-Campher. 40% d-Campher aus Ramona stachyoides (Bth.) (23).

---

1) A. TSCHIRCH u. H. SHIRASAWA, Arch. Pharm., *240*, 257 (1902). SHIRASAWA, Bull. Agric. Coll. Tokyo, *5*, 373 (1903). Campher aus Blättern und jungen Zweigen: L. BEILLE u. P. LEMAIRE, Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, *53*, 521 (1913). — 2) H. RUSBY, Journ. Chem. Soc. Ind., *26*, 380 (1907). — 3) HOOD, Journ. Ind. Eng. Chem., *9*, 552 (1917). — 4) J. A. BATTANDIER, Journ. Pharm. et Chim. (6), *25*, 182 (1907). J. TARBOURIECH, Bull. Sci. Pharm., *14*, 259 (1907). — 5) H. OISHI, Chem. News, *50*, 275 (1884). YOSHIDA, Journ. Chem. Soc. (1885), p. 779. Jamaika-Campher: EMERSON u. WEIDLEIN, Journ. Ind. Eng. Chem., *4*, 33 (1912). Über Campheröl auch F. W. SEMMLER u. ROSENBERG, Ber. chem. Ges., *46*, 768 (1913). — 6) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1908. — 7) A. L. PILGRIM, Pharm. Weekbl., *46*, 50 (1909). — 8) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1910; April 1913. — 9) HARGREAVES, Journ. Chem. Soc., *109*, 751 (1916). — 10) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1910; April 1911. — 11) F. W. SEMMLER u. SPORNITZ, Ber. chem. Ges., *46*, 3700 (1913). — 12) H. THOMS, Arch. Pharm., *247*, 591 (1910). — 13) SCHIMMEL, Bericht April 1912. F. RABAK, U. S. Dept. Agr. Bur. of Plant Ind., Bull. 235 (1912). — 14) M. E. SCOTT, Journ. Chem. Soc., *101*, 1612 (1912). — 15) NELSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1404 (1911). — 16) G. LITTERER, Bull. Soc. Chim. (3), *33*, 1079 (1905). — 17) SCHIMMEL, Bericht April 1913. — 18) BOUVEAULT u. F. LEVALLOIS, Bull. Soc. Chim. (4), *7*, 542 (1910). — 19) SCHIMMEL, Bericht April 1912. — 20) O. WALLACH, Nachricht. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen (1905), p. 1. — 21) FR. ROCHLEDER, Lieb. Ann., *44*, 1 (1842). T. F. HARVEY, The Chem. and Drugg., *73*, 393 (1908). Syrisches Salbeiöl: SCHIMMEL, Geschäftbericht April 1915. — 22) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1905; April 1908. — 23) Ebenda, April 1912. F. RABAK, U. S. Dept. Agr. Bur. of Plant Ind. Bull. 235 (1912). BURKE u. SCALIONE, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, *804* (1914).

d-Campher aus Ocimum canum (**1**) und Basilicum sowie aus Majorana Onites (L.) Bth. (**2**). l-Campher aus Blumea balsamifera (**3**), Artemisia nana Pursh. (**4**), ferner aus Chrysanthemum parthenium (**5**) und Tanacetum vulgare.

Im Tierreiche hat man Campher im Hautsecrete eines Tausendfüßlers: Polyzonium rosalbum, entdeckt (**6**).

Der reine Campher, eine durchscheinende krystallinische Masse von dem bekannten eigenartigen Geruche, schmilzt bei 175°, ist sublimierbar. Seine spezifische Drehung ist nach LANDOLT + 55,6°; sie nimmt aber mit der Verdünnung zu (**7**). Campher krystallisiert polymorph (**8**). Löslichkeit in Wasser 0,167 g: 100 (**9**). Mit der Chemie des Camphers, die ASCHAN (**10**) in einer trefflichen Monographie zusammengefaßt hat, befaßten sich schon die Chemiker des 17. Jahrhunderts. LEMERY, 1675, kannte bereits die bei der Oxydation des Camphers mit HNO_3 entstehende Camphersäure. Heute darf die Campherchemie, zumal nach dem Einfügen des Schlußsteines durch die schöne Synthese der Camphersäure durch KOMPPA, als ein wohlausgebautes Gebiet gelten. Die Konstitution des Camphers wird zweifellos durch das von BREDT (**11**) aufgestellte Schema

$C(CH_3)$

H_2C — CO

$H_3C\text{-}C\text{-}CH_3$

H_2C — CH_2

CH

richtig aufgefaßt. Durch Reduktion liefert Campher den sekundären Alkohol Borneol. Die Ketonnatur des Camphers wird ferner durch die Bildung eines Phenylhydrazons und eines Oxims bewiesen (**12**). Die Reduktionsprodukte des Borneols: Camphen und Camphan, wurden schon erwähnt. In letzter Linie wäre der Stammkohlenwasserstoff des Camphers das „Norcamphan":

CH

H_2C — CH_2

$H\text{—}C\text{—}H$

H_2C — CH_2

CH

welches ZELINSKY (**13**) darzustellen versucht hat.

1) SCHIMMEL, Bericht April 1908. — **2**) Ebenda, April 1911. — **3**) Ebenda, April 1909. — **4**) TH. WHITTELSEY, Wallach-Festschrift (1909), p. 668. — **5**) J. CHAUTARD, Journ. prakt. Chem., *45*, 45 (1848); Pogg. Ann., *90*, 622 (1853). — **6**) O. F. COOK, Science, *12*, 516 (1900). — **7**) H. MALOSSE, Bull. Soc. Chim. (4), *15*, 358 (1914). Rotationsdispersion: L. TSCHUGAJEW, Ebenda (4), *11*, 718 (1912). — **8**) F. WALLERANT, Compt. rend., *158*, 597 (1914). — **9**) LEO u. RIMBACH, Biochem. Ztsch., *95*, 306 (1919). — **10**) O. ASCHAN, Die Konstitution des Camphers (1903). Ferner J. BREDT, Lieb. Ann., *366*, 1 (1909). G. BLANC, Bull. Soc. Chim. (4), *5*, I (1909). — **11**) BREDT, Ber. chem. Ges., *26*, 3047 (1894). Andere Versuche, Konstitutionsformeln für Campher aufzustellen: z. B. V. MEYER, Ebenda, *3*, 116 (1870). KEKULÉ, Ebenda, *6*, 929 (1873). BOUVEAULT, Bull. Soc. Chim. (3), *7*, 403 (1892). KANNONIKOW, Ber. chem. Ges., *16*, 3050. TIEMANN, Ebenda, *28*, 1079 (1895). — **12**) NÄGELI, Ebenda, *16*, 497 (1883). BECKMANN, Lieb. Ann., *250*, 354. BALBIANO, Ber. chem. Ges., *19*, Ref. p. 553. (1886). — **13**) N. ZELINSKY, Ebenda, *34*, 3798 (1901).

Daß der Campher als ein mit Cymol zusammenhängender Stoff gelten muß, zeigten die Versuche von DELALANDE, DUMAS, FLEISCHER und KEKULÉ (1) über Bildung von p-Cymol und Carvacrol bei der Reduktion des Camphers.

Bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure entstehen als Hauptprodukte Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$, welche 1785 KOSEGARTEN (2) zuerst rein darstellte, dann Camphoronsäure, ferner nach BREDT (3) Oxalsäureester, Dimethylmalonsäureester, Bernsteinsäure- und Trimethylbernsteinsäureester. Camphersäure, eine zweibasische Säure, deren Eigenschaften LIEBIG und LAURENT (4) genau feststellten, hat bereits den sechsgliedrigen Hexamethylenring aufgespalten. BREDT (5) hat bewiesen, daß der Camphersäure nachstehendes Konstitutionsschema zuzuteilen ist:

```
CH2 · CH · COOH
|     |
|     C<CH3
|       CH3
|     |
CH2 · C · COOH
      |
      CH3
```

Schon KEKULÉ faßte die Bildung der Camphersäure zutreffend als Sprengung des Hydrobenzolringes an der CO-Gruppe auf, mit Oxydation der Kettenbruchenden. Daß die Camphersäure keine Doppelbindung enthält, folgte aus den Beobachtungen von BAMBERGER (6). Camphersäure ist eine racemische Substanz (7). Als Zwischenprodukt zwischen Campher und Camphersäure ist die einbasische Säure $C_{10}H_{18}O_2$,

```
                  C(CH3)
                 /  |  \
           H2C  /   |   \ COOH
Campholsäure:  |  C<CH3
                |     CH3
           H2C  \   |   / CH3
                 \  |  /
                   CH
```

(8) anzunehmen.

Die dreibasische Camphoronsäure ist als weiteres Oxydationsprodukt der Camphersäure aufzufassen. PERKIN und THORPE (9) bewiesen, daß es sich um *αaβ*-Trimethylcarballylsäure handelt. Camphoronsäure stimmt mit der synthetischen Trimethylcarballylsäure völlig überein. Camphoronsäure ist:

```
CH2  ·  C(CH3) · COOH
|       |
|       C<CH3
|         CH3
|       |
COOH    COOH
```

---

1) DELALANDE, Ann. Chim. et Phys. (3), *1*, 120. A. FLEISCHER u. KEKULÉ, Ber. chem. Ges., *6*, 934 (1873). H. SCHRÖTTER, Ebenda, *13*, 1621 (1880). — 2) KOSEGARTEN, Dissertatio de camphora, Göttingen 1785. R. BRANDES, Schweigg. Journ., *38*, 269 (1823). — 3) J. BREDT, Ber. chem. Ges., *27*, 2092 (1894). — 4) J. LIEBIG, Pogg. Ann., *20*, 41 (1830). A. LAURENT, Ann. Chim. et Phys. (2), *63*, 207 (1836). 5) BREDT, Ber. chem. Ges., *26*, 3047 (1894). — 6) E. BAMBERGER, Ebenda, *23*, 218 (1890). V. MEYER, Ebenda, *3*, 116 (1870). — 7) Hierzu E. BECKMANN, Ebenda, *42*, 485 (1909). — 8) Darstellung: M. GUERBET, Bull. Soc. Chim. (4), *7*, 68 (1910). 9) PERKIN jun., Proc. Chem. Soc. (1896); Chem. News, *74*, 286 (1896). PERKIN u. THORPE, Proc. Roy. Soc. (1896/97), p. 72; Journ. Chem. Soc., *71*, 1169 (1897). BREDT, Ber. chem. Ges., *18*, 2990; Lieb. Ann., *299*, 131 (1897). ASCHAN, Ebenda, *302*, 51 (1898).

BREDT und Rosenberg (1) gelang es zuerst, vom Homologon der Camphersäure ausgehend, Campher synthetisch darzustellen. Adipinsaurer Kalk liefert bei der trockenen Destillation nach einer von WISLICENUS entdeckten Reaktion Oxypentamethylen, das einfachste fünfgliedrige cyclische Keton:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \text{———} COOCa \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{array} + CaCO_3$$

Die Adipinsäure der Campherreihe, die Homocamphersäure, gibt nun nach der analogen Reaktion Campher:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COO \\ \quad\quad | \\ \quad\quad C{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ \quad\quad | \\ CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot COOCa \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad C{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ \quad\quad | \\ CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO \end{array} + CaCO_3$$

Homocamphersäure stellt man durch Verseifung von Cyancampher dar. Die vollständige Synthese der Homocamphersäure und damit des Camphers selbst ist KOMPPA (2) über die „Apocamphersäure“:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH \cdot COOH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad C{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ \quad\quad | \\ CH_2 \cdot CH \cdot COOH \end{array}$$

gelungen. Durch Einwirkung von $AlCl_3$ gelang es DEBIERNE (3) aus d-Campher racemischen Campher zu erhalten.

Praktische Bedeutung besitzt nur die Camphersynthese aus Terpentinöl resp. Pinen über das Borneol. Man erhält dadurch racemischen Campher (4), in Mischung mit d- oder l-Campher. Über quantitative Campherbestimmung sind die Angaben von FOERSTER (5) zu vergleichen. Natürlicher Campher gibt eine rote Farbenreaktion mit Vanillin-HCl, welche beim künstlichen Campher nicht eintritt; dies beruht offenbar auf beigemengten Spuren phenolartiger Stoffe (6). Die toxischen Wirkungen des Camphers auf pflanzliches Protoplasma behandelte CONWENTZ (7).

Myrtenol $C_{10}H_{16}O$ ist ein Terpenalkohol, welcher bisher nur durch SODEN und ELZE (8) aus Myrtus communis bekannt geworden ist. Nach SEMMLER und BARTELT (9) enthält Myrtenol das Kohlenstoffskelett des

1) J. BREDT u. M. VON ROSENBERG, Lieb. Ann., *289*, 1 (1895). HALLER, Compt. rend., *122*, 293, 446 (1896). — 2) G. KOMPPA, Ber. chem. Ges., *34*, 2472 (1901); *36*, 4332 (1903). Zur Campher-Synthese noch W. GÖSSLING, Pharm. Post, *38*, 599 (1905). KOMPPA, Ber. chem. Ges., *41*, 4470 (1908). BR. REWALD, Ebenda, *42*, 3136 (1909). HINTIKKA u. KOMPPA, Ann. Ac. sci. fenn., A, *10*, Nr. 22 (1918). 3) A. DEBIERNE, Compt. rend., *128*, 1110 (1899). — 4) Vgl. O. SCHMIDT, Die chem. Insustrie, *29*, 241 (1906). W. LOHMANN, Ber. dtsch. pharm. Ges., *19*, 222 (1909). E. DARMOIS, Compt. rend., *150*, 925 (1910). M. MAYER, Habilit.schrift Florenz (1911). J. ALOY u. V. BRUSTIER, Journ. Pharm. et Chim. (7), *10*, 49 (1914). Künstl. Campher: HOUSEMAN, Amer. Journ. Pharm., *87*, 49 (1915). JOACHIMOGLU, Ber. pharm. Ges., *26*, 427 (1916). — 5) F. FOERSTER, Ber. chem. Ges., *23*, 2981 (1890). PENNIMAN u. RANDALL, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 926 (1914). Trennung von Campher und Fenchon: SEMMLER, Ber. chem. Ges., *40*, 4591 (1907). — 6) P. BOHRISCH, Pharm. Zentr.Halle, *48*, 527 (1907); Ebenda, p. 777; Ebenda, *55*, 1003 (1914). O. TUNMANN, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm,. *47*, 517 (1909). — 7) H. CONWENTZ, Bot. Ztg. (1874), p. 401. — 8) H. v. SODEN u. FR. ELZE, Chem.-Ztg., *29*, 1031 (1905). — 9) F. W. SEMMLER u. K. BARTELT, Ber. chem. Ges., *40*, 1363 (1907).

CH
H_2C CH_2
Pinens: $C\langle^{CH_3}_{CH_3}$ Siedepunkt um 223°. Rechtsdrehend.
H_2C CH
$C \cdot CH_2OH$

Der zu diesem primären Terpenalkohol gehörige Aldehyd, Myrtenal, $C_{10}H_{14}O$, ist durch SEMMLER (1) in einer botanisch unbestimmten als, „falsches Campherholz" bezeichneten Holzart im Secrete aufgefunden worden, nachdem derselbe schon früher synthetisch dargestellt worden war. Es handelt sich um d-Myrtenal. SEMMLER hebt den interessanten Befund hervor, daß in demselben Holze d-Perillaaldehyd vorkommt, welcher zum Myrtenal in einem analogen Verhältnis steht wie Limonen zum Pinen.

CH
H_2C CH_2
$C\langle^{CH_3}_{CH_3}$
H_2C CH
$C \cdot COH$
Myrtenal

$$COH \cdot C \lessdot^{CH \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2} \gt CH \cdot C \lessdot^{CH_3}_{CH_2}$$

Perillaaldehyd

Fenchon, aus der zwischen 190—200° siedenden Fraktion des ätherischen Öles der Früchte von Foeniculum, eine dem Campher isomere Substanz $C_{10}H_{16}O$, war schon CAHOURS (2) bekannt, doch ist es erst durch WALLACH (3) eingehend untersucht worden. Der frühere Namen „Fenchol" mußte wie bei „Carvol" nach Erkenntnis der Ketonnatur dieses Terpens abgeändert werden. Das Foeniculumterpen ist d-Fenchon. In Thuja fand WALLACH (4) l-Fenchon zu 22—25 % des Öles. Auch im Laube von Thuja plicata etwas l-Fenchon (5). 8—10 % l-Fenchon ferner im Öle aus Artemisia frigida (6). d-Fenchon ist bekannt von Lavandula Stoechas und Burmanni (7) und aus dem Öl der Magnolia Kobus. Fenchon ist eine gesättigte Verbindung, wie Campher, mit Ketoncharakter; es liefert ein Oxim, ein Semicarbazon (8) und gibt bei der Reduktion einen sekundären Alkohol: d- und l-Fenchylalkohol (9).

Wichtig war die Feststellung von WALLACH, daß Fenchon mit P_2O_5 destilliert, nicht p-Cymol wie Campher, sondern m-Cymol gibt. Dies ist

---

1) SEMMLER u. B. ZAAR, Ber. chem. Ges., *44*, 815 (1911). — 2) CAHOURS, Ann. Chim. et Phys. (3), *2*, 303. — 3) WALLACH u. HARTMANN, Lieb. Ann., *259*, 309 (1890); *263*, 129 (1891); *272*, 104; *284*, 324 (1895); *300*, 294 (1898); *315*, 273 (1901). H. CZERNY, Ber. chem. Ges., *33*, 2287 (1900). Fenchonreihe: O. WALLACH, Lieb. Ann., *353*, 209 (1907); *362*, 174 (1908); *369*, 63 (1909); *379*, 182 (1911). — 4) WALLACH, Ebenda, *272*, 102. — 5) J. W. BRANDEL, Pharm. Rev., *26*, 248 (1908). R. E. ROSE u. C. LIVINGSTON, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 201 (1911). — 6) F. RABAK, U. S. Dept. Agr. Bur. of Plant. Ind., Bull. 235 (1912). SCHIMMEL, Bericht April 1912. — 7) SCHIMMEL, Bericht April 1908; Okt. 1913. — 8) O. WALLACH, Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen (1905), p. 6. — 9) J. KONDAKOW, Chem.-Ztg., *30*, 497 (1906). Oxydation: A. BLUMANN u. O. ZEITSCHEL, Ber. chem. Ges., *42*, 2698 (1909). Derivate: KONDAKOW u. J. SCHINDELMEISER, Journ. prakt. Chem., *75*, 529 (1907); *79*, 271 (1909). d-Fenchylalkohol ist nicht wie BOUCHARDAT u. LAFONT, Compt. rend., *126*, 755 (1898) annahmen, mit Isoborneol identisch.

in der der Campherformel analog gebildeten Konstitutionsformel des Fenchons, in der von SEMMLER (1) seither berichtigten und von BOUVEAULT bestätigten Fassung ausgedrückt:

```
CH2·CH   ·  C<CH3
 |    |     |  CH3
 |   CH2    |
 |    |     |
CH2·C(CH3)·CO
```

Auch Fenchon ist synthetisch darstellbar (2).

Ihm liegt der Kohlenwasserstoff Fenchen zugrunde (3). — Fenchon vermag Nitrocellulose aufzulösen. Nach TARDY (4) sind zur Charakterisierung des Fenchons die krystallisierbaren Naphtofenchone zu gebrauchen.

Verbenon ist durch KERSCHBAUM (5) aus der Verbenacee Lippia citriodora angegebenes optisch aktives Keton der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{14}O$. Es wurde außerdem im Öl von Verbena triphylla gefunden (6). Es ist ein farbloses Öl von Camphergeruch. Als Konstitutionsformel wurde eine Schema mit einer Brückenbindung, wie sie im Pinen vorkommt, angenommen:

```
      CH·CH3                    C·CH3
     /      \                  /     \
  HC         CH2            HC        CH
   |  C<CH3   |              | CH3>C   |
   |    CH3   |     oder     | CH3     |
  H2C        CO             CO        CH2
     \      /                  \     /
        CH                        CH
```

III. Gruppe des Thujons.

Thujon ist ein ziemlich verbreitet vorkommendes Terpenketon. Aus den jungen Teilen der Zweigsysteme von Thuja occidentalis wurden schon durch SCHWEIZER, später von JAHNS (7) Terpene als Thujon und Thujol beschrieben. Doch hat erst WALLACH gezeigt, daß im Thujasecret zwei Ketone von charakteristischen Eigenschaften und isomerer Zusammensetzung: l-Fenchon und Thujon, vorkommen. Das von SEMMLER (8) aus Tanacetum vulgare beschriebene Tanaceton, das Absinthol aus Wermut [BEILSTEIN und KUPFER (9)], das Keton aus Artemisia Barrelieri, das Salviol aus Salvia officinalis [PATTISON und MUIR (10)] erwiesen sich sämt-

1) F. W. SEMMLER, Chem.-Ztg., *29*, 1313 (1905); Ber. chem. Ges., *40*, 432 (1907). L. BOUVEAULT u. LEVALLOIS, Compt. rend., *146*, 180 (1908); Bull. Soc. Chim. (4), *7*, 542 (1910); Ebenda, 683 u. 807. NAMETKIN, Journ. russ. phys.chem. Ges., *47*, 1590 (1915). Fenchonderivate: BOUVEAULT u. LEVALLOIS, Compt. rend., *148*, 1524 (1909). J. LEROIDE, Ebenda, p. 1611. Bezieh. z. Camphangruppe: J. KONDAKOW, Journ. prakt. Chem., *74*, 420 (1906). — 2) L. RUŽIČKA, Ber. dtsch. chem. Ges., *50*, 1362 (1917). — 3) O. WALLACH, Lieb. Ann., *363*, 1 (1908). KOMPPA u. ROSCHIER, Chem. Zentr., 1917, I, 407; Ebenda, 751; 1918, I, 622; 1919, I, 726. — 4) E. TARDY, Bull. Soc. Chim. (3), *27*, 603 (1902). Trennung von Campher: SEMMLER, Ber. chem. Ges., *40*, 4591 (1907). — 5) M. KERSCHBAUM, Ebenda, *33*, 885 (1900). — 6) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1913. EU. CHARABOT u. G. LALOUE, Compt. rend., 15. April u. 16. Juli 1907. — 7) SCHWEIZER, Journ. prakt. Chem., *30*, 376 (1843); Lieb. Ann., *52*, 398. E. JAHNS, Arch. Pharm., *221*, 748 (1883). TSCHIRCH, Ztsch. österr. Apoth.Ver. (1893), Nr. 6. — 8) F. W. SEMMLER, Ber. chem. Ges., *25*, 3343 (1892). BRUYLANTS, Ebenda, *11*, 449 (1878). — 9) BEILSTEIN u. KUPFER, Lieb. Ann., *170*, 290. R. C. ROARK, Chem. Zntr.,, 1911, II, 280. — 10) PATTISON, MUIR u. SUGIURA, Ber. chem. Ges., *13*, 2088 (1880); Pharm. Journ. Tr. (3), *8*, 191 (1877). MUIR, Journ. Chem. Soc., *37*, 678 (1880). WALLACH, Lieb. Ann., *275*, 179 (1893); *279*, 383; *286*, 90. Syr. Salbeiöl: SCHIMMEL, Bericht Okt. 1915.

lich im Laufe der Zeit als hierher gehörend. Weitere Angaben für Tanacetum boreale Fisch. (**1**).

Artemisia serrata (**2**), Artemisia indica (**3**). Im dalmatinischen Salbeiöl (**4**). Im ätherischen Öl der Ramona stachyoides 8% Thujon (**5**). Bei Artemisia Absinthium 10% Gemisch aus α- und β-Thujon, 48% Thujilalkohol (**6**). Thujol in Artemisia arborescens (**7**). Das Öl von Thuja plicata besteht zu 80—85% aus α-Thujon (**8**). Außerdem findet sich hier der zugehörige Tanacetylalkohol frei zu 1—3%, als Acetat zu 1—2%. Thujon findet sich bei Salvia in beiden optisch aktiven Formen. In Tanacetum β-Thujon, rechtsdrehend. Thujilalkohol vielleicht im Citronellgrasöl (**9**).

Die Chemie des Thujons wurde durch WALLACH, SEMMLER, TSCHUGAJEFF und andere Forscher eingehend bearbeitet, ohne jedoch völlig zum Abschlusse gekommen zu sein (**10**). Für Thujon charakteristisch ist sein krystallisierbares Tribromid von F 121° (WALLACH). Es gibt ein festes Oxim, und liefert bei Reduktion den gesättigten Tanacetylalkohol oder Thujilalkohol (SEMMLER). Wie erwähnt kommt dieser auch natürlich im Thujaöl vor (**11**). Thujon ist flüssig, Kp. 203°, optisch aktiv, geht durch höhere Temperatur oder Säurewirkung in Isomere über. Hiervon sind wichtig das Carvotanaceton und das Isothujon. Bei Reduktion des ersteren entsteht nach SEMMLER Tetrahydrocarveol. Dem Carvotanaceton gab SEMMLER die Konstitution eines ungesättigten Tetrahydrocarvons: $CH_3 \cdot C \ll \begin{matrix} CH \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$

Für Isothujon wurde das Schema $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \nearrow C \cdot CH_3 \\ \searrow CO \cdot CH_2 \nearrow \end{matrix} CH \cdot CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ aufgestellt.

Thujon und Tanaceton werden als physikalische Isomere angesehen. Tanaceton ist das rechtsdrehende β-Thujon, das andere das linksdrehende α-Thujon. Die Konstitution von Thujon wird durch das Schema $CH_3 \cdot CH < \begin{matrix} CH \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{matrix} > C \cdot CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ wiedergegeben. Über β-Thujon (Tanaceton) vgl. Angaben bei D. THOMSON (**12**). Der dem Thujon zugrundeliegende dihydrierte Benzolkohlenwasserstoff wird als Thujen bezeichnet, der vollständig hydrierte als Thujan (**13**).

---

1) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1905. — **2**) FR. RABAK, Chem. Zentr. 1911, II, 692. — **3**) SCHIMMEL, Bericht April 1913. — **4**) T. F. HARVEY, The Chem. and Druggist, *73*, 393 (1908). — **5**) BURKE u. SCALIONE, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 804 (1914). — **6**) PAOLINI u. LOMONACO, Acc. Linc. (5), *23*, II, 123 (1914). — **7**) JONA, Ann. Chim. anal. appl., *1*, 64 (1914). — **8**) R. E. ROSE u. C. LIVINGSTON, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 201 (1911). SCHIMMEL, Bericht April 1909. J. W. BRANDEL, Pharm. Rev., *26*, 248 (1908). W. C. BLASDALE, Journ. Amer. Chem. Soc., *29*, 539 (1907). — **9**) SCHIMMEL, Bericht April 1912. — **10**) Lit. WALLACH, Lieb. Ann., *275*, 197; *277*, 159 (1893); *286*, 90 (1895); *323*, 333 (1902); Ber. chem. Ges., *30*, 423 (1897). SEMMLER, Ebenda, *25*, 3344; *27*, 898 (1894); *30*, 429 (1897); *33*, 275 (1900); Ebenda, p. 2454; *36*, 4367. KONDAKOW, Chem.-Ztg., *26*, 720 (1902). TSCHUGAEFF, Ber. chem. Ges., *33*, 3118 (1900); *34*, 2276 (1901). C. HARRIES, Ebenda, p. 1924. L. TSCHUGAEFF, Ebenda, *37*, 1481 (1904). WALLACH u. E. BÖCKER, Lieb. Ann., *336*, 247 (1904). SEMMLER, Ber. chem. Ges., *39*, 4414 (1906). M. GODCHOT, Compt. rend., *158*, 1807 (1914). — **11**) Tanacetylalkohol: V. PAOLINI, Acc. Linc. Roma (5), *20*, I, 765; Gazz. chim. ital., *42*, I, 41 (1912). — **12**) D. THOMSON, Journ. Chem. Soc., *97*, 1502 (1910). — **13**) L. TSCHUGAJEW u. W. FOMIN, Compt. rend., *151*, 1058 (1910). N. KISHNER, Chem. Zentr., 1912, I, 1457. J. KONDAKOW, Journ. prakt. Chem., *77*, 135 (1908). Thujen: PERKIN, Journ. Chem. Soc., *105*, 1408 (1914). WALLACH, Lieb. Ann., *408*, 163 (1915).

Mit Thujen $\left[CH_3 \cdot CH\left<\begin{matrix} CH \cdot CH_2 \\ \hline CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}\right>C \cdot CH<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$ könnte nach SEYLER (1) ein im Salbeiöl vorkommender Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ das Salven, identisch sein.

Sabinol ist ein von FROMM (2) im Secrete von Juniperus Sabina entdecktes, mit Thujon isomeres Terpen. Es ist aber als ein ungesättigter Alkohol $C_{10}H_{15}(OH)$ aufzufassen. Sabinol findet sich auch im ätherischen Öl von Juniperus phoenicea (3), doch enthält davon Jun. Sabina etwa dreimal so viel. Im Sadebaumöl 83% Sabinolacetat (4). Vielleicht 2% Sabinol im Öl der Zapfen von Taxodium distichum (5), sowie in Cupressus sempervirens. Sabinol gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ α-Tanacetondicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$. Mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, gibt Sabinol leicht p-Cymol. Nach SEMMLERS Untersuchungen (6) hat Sabinol einen dem Thujon nahe verwandten Aufbau, gehört jedoch in die „Pseudoklasse" der Terpene: $CH_2:C\left<\begin{matrix} CH \cdot CH_2 \\ \hline CHOH \cdot CH_2 \end{matrix}\right>C \cdot CH<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$

Im Sabinaöl entdeckte SEMMLER (7) auch den zugehörigen Terpenkohlenwasserstoff, das Sabinen, welcher aus dem Öl zu etwa 30% Ausbeute erhalten wird. Sabinen findet sich ferner im Öl aus Ceyloncardamomen und im Majoranöl (8); sodann enthält Pilea-Öl rechtsdrehendes Sabinen als Hauptbestandteil (9). Vielleicht auch im Öl aus Vitex Agnuscastus. Sabinen hat die Konstitution: $CH_2:C\left<\begin{matrix} CH \cdot CH_2 \\ \hline CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}\right>C \cdot CH<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$. Kp. 162–166°.

Es geht, mit Eisessig und Halogenwasserstoffsäuren behandelt in Terpinenderivate über (10). Das Secret der Lauracee Umbellularia californica Nutt. besteht nach POWER und LEES (11) zu 60% aus einem Keton $C_{10}H_{14}O$, dem Umbellulon. Dieses liefert ohne tiefgreifende Zersetzung p-Cymol. SEMMLER stellte als seine Konstitutionsformel das Schema auf:

$$CH_3 \cdot C\left<\begin{matrix} CH \cdot CO \\ \hline CH \cdot CH_2 \end{matrix}\right>C \cdot CH<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

---

1) H. SEYLER, Ber. chem. Ges., *35*, 550 (1902). — 2) E. FROMM, Ebenda, *31*, 2025 (1898); *33*, 1191 (1900). — 3) J. C. UMNEY u. C. T. BENNETT, Pharm. Journ. (4), *21*, 827 (1905). — 4) F. ELZE, Chem.-Ztg., *34*, 767 (1910). J. W. AGNEW u. R. B. CROAD, The Analyst, *37*, 295 (1912). — 5) A. F. ODELL, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 824 (1912). — 6) SEMMLER, Ber. chem. Ges., *33*, 1459 (1900). Isomerie der Sabinole: PAOLINI u. REBORA, Atti Acc. Linc. (5), *25*, II, 377 (1916). — 7) SEMMLER, Ber. chem. Ges., *33*, p. 1455; *35*, 2045 (1902). J. W. AGNEW u. R. B. CROAD, The Analyst, *37*, 295 (1912). SCHIMMEL, Bericht April 1911. — 8) O. WALLACH, Lieb. Ann., *357*, 72 (1907). — 9) F. W. SEMMLER, Ber. chem. Ges., *40*, 2959 (1907). — 10) O. WALLACH, Lieb. Ann., *350*, 141 (1906). Zur Konstitution: L. TSCHUGAJEW u. W. FOMIN, Compt. rend., *151*, 1058 (1910). O. WALLACH, Ber. chem. Ges., *40*, 585 (1907). Reduktion: WALLACH, Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen (1910), p. 544. Aufspaltung: SEMMLER, Ber. chem. Ges., *39*, 4414 (1906). Sabinaketon: WALLACH, Lieb. Ann., *359*, 265 (1908). KÖTZ u. LEMIEN, Journ. prakt. Chem., *90*, 314 (1914). — 11) FR. B. POWER u. FR. LEES, Proc. Chem. Soc., *20*, 88; Journ. Chem. Soc., *85*, 629 (1904). TUTIN, Proc. Chem. Soc., *22*, 195 (1906); Journ. Chem. Soc., *91*, 271 (1907); *93*, 252 (1908). F. W. SEMMLER, Ber. chem. Ges., *40*, 5017 (1907); *41*, 3988 (1908).

IV. Gruppe des Menthons.

Pulegon, ein Keton $C_{10}H_{16}O$, welches mit Sicherheit bisher nur von Labiaten bekannt ist: 80% des Secretes von Mentha Pulegium bildend (1); zu 40% aus Mentha silvestris (2). Aus Mentha javanica (3). Aus Hedeoma pulegoides Pers. 30% (4). Pycnanthemum lanceolatum Pursh, Bystropogon origanifolius L'Hér., Amaracus Dictamnus (Bth.); zu 20% aus dem Öl der Calamintha Nepeta (5). Wahrscheinlich Pulegon in Satureja macrostema (6). Ein „pulegonartiges Keton" soll sich in einem Grasöl (von Cymbopogon sennaarensis) als Hauptbestandteil finden (7). Pulegon ist ein minzeartig riechendes Öl, Kp. 221°, welches sich mit Hilfe der Natriumbisulfitmethode isolieren läßt. Es gibt die SCHIFFsche Reaktion, reduziert $AgNO_3$. Zum Nachweise dient die Herstellung der Bisnitrosoverbindung $(C_{10}H_{15}NO_2)_2$. 2 ccm Pulegon, 2 ccm Ligroin und 1 ccm Amylnitrit werden unter Kühlung gemengt und eine Spur HCl zugefügt, worauf die Masse zu einem Krystallbrei erstarrt unter Blaufärbung der darüber stehenden Lösung. Mit Natrium reduziert, liefert Pulegon l-Menthol. Wenn Pulegondibromid mit alkoholischem Natron behandelt wird, so entsteht unter Spaltung des Hydrobenzolringes Pulegensäure. SEMMLER (8) stellte für Pulegon die von WALLACH bestätigte Formel auf: $CH_3 \cdot CH < {CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CO} > C : C < {CH_3 \atop CH_3}$

$$\text{Pulegensäure: } CH_3 \cdot C \begin{cases} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot COOH \end{cases} C : C < {CH_3 \atop CH_3}$$

Bisher ist nur das d-Pulegon bekannt. Wichtig ist die Synthese des Pulegons über Isopulegon aus Citronellal: TIEMANN und SCHMIDT (9). Pulegon liefert beim Oximieren in alkalischer Lösung Isopulegon (10).

Das natürliche Menthen $C_{10}H_{18}$, ein Kohlenwasserstoff, der aus Menthol schon 1839 durch WALTHER (11) künstlich gewonnen wurde, ist wahrscheinlich in geringer Menge in Mentha piperita vorhanden, und dann im Thymusöl nachgewiesen (12). Ein schwach riechendes Öl, Kp. 167°, rechtsdrehend. Es hat die Konstitution des Δ_3-Menthens:

$CH_3 \cdot CH < {CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH} \geqslant C \cdot CH < {CH_3 \atop CH_3}$. LABBÉ charakterisierte das Menthen durch das Nitrosochlorid, sowie durch die Oxydation zu Cymol und Terephthalsäure in alkalischer Permanganatlösung. Δ_3-Menthen ist durch die

1) BECKMANN u. PLEISSNER, Lieb. Ann., *262*, 1 (1891). v. BAEYER u. HENRICH, Ber. chem. Ges., *28*, 652 (1895). BAEYER u. PRENTICE, Ebenda, *29*, 1078. TÉTRY, Chem. Zentr. (1902), I, 933. J. C. UMNEY u. C. T. BENNETT, Pharm. Journ. (4), *21*, 860 (1905). — 2) SCHIMMEL, Bericht April 1910. — 3) VAN DER WIELEN, Pharm. Weekbl., *41*, 1081 (1904). — 4) M. BARROWCLIFF, Journ. Chem. Soc., *91*, 875 (1907). — 5) ROURE-BERTRAND f., Bericht (3), *6*, 73 (1912). SCHIMMEL, Bericht Okt. 1906. — 6) SCHIMMEL, Ebenda, April 1909. — 7) Anonym, Bull. Imper. Inst., *10*, 27 (1912). — 8) F. W. SEMMLER, Ber. chem. Ges., *25*, 3513 (1892). WALLACH, Lieb. Ann., *289*, 337 (1896). ENDE, Chem. Zentr. (1894), I, 743. Pulegensäure: BOUVEAULT u. TÉTRY, Bull. Soc. Chim. (3), *27*, 307 (1902). WALLACH, Lieb. Ann., *327*, 125 (1903); Ebenda, *414*, 233 (1917). — 9) TIEMANN u. SCHMIDT, Ber. chem. Ges., *30*, 22 (1897). HARRIES u. ROEDER, Ebenda, *32*, 3357 (1899). M. SAIZEW, Chem. Zentr. (1914), I, 783. PRINS, Chem. Weekbl., *14*, 627 (1917). Übergang in Menthene: K. AUWERS, Ber. chem. Ges., *42*, 4895 (1909). — 10) O. WALLACH, Lieb. Ann., *365*, 240 (1909). Autoxydation im Licht: SERNAGIOTTO, Atti Acc. Linc. (5), *24*, I, 1065 (1915). — 11) WALTHER, Lieb. Ann., *32*, 289 (1839). — 12) G. ANDRES u. ANDREJEFF, Ber. chem. Ges., *25*, 609 (1892). LABBÉ, Bull. Soc. Chim. (3), *19*, 1009 (1898).

Total-Synthese von PERKIN künstlich aufzubauen (**1**). Es ist vom Pulegon zugänglich (**2**), vom Pinen aus über Terpineol, bei dessen Hydrierung ein tertiäres Menthol entsteht, aus welchem Menthen erreicht wird (**3**). Die drei Menthane sind von den entsprechenden Cymolen aus von SABATIER (**4**) synthetisch dargestellt worden.

Als Origanen beschrieb PICKLES (**5**) ein Terpen $C_{10}H_{16}$ aus „Origanumöl von Cypern". Es soll sich um die Konstitution von $\Delta_{1,3}$-p-Menthadien dabei handeln: $CH_3\cdot C\lessdot\begin{array}{l}CH\;\cdot\;CH\\CH_2\cdot CH_2\end{array}\gtrdot C\cdot CH<\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}$

Crithmen, von FRANCESCONI und SERGANIOTTO (**6**) aus dem Öl der Früchte der Umbellifere Crithmum maritimum isoliert, ist verschieden von den anderen Terpenen mit 2 Doppelbildungen und wird als $\Delta^{1,7}$-4,8-p-Menthadien $CH_2 : C<\begin{array}{l}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{array}>C : C<\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}$ aufgefaßt.

Menthon, das Keton $C_{10}H_{18}O$ aus Mentha: in italienischem Pfefferminzöl 17,2% Menthon (**7**); d-Menthon in Pfefferminzöl von Grasse (**8**), 7—17%. In Mentha Pulegium. l-Menthon bei Hedeoma pulegoides (**9**). 47% Menthon im Öl aus Calamintha Nepeta (**10**). l-Menthon aus Micromeria japonica (**11**). Aus Bystropogon origanifolius. Sodann d-Menthon aus Barosma pulchellum (L.) (**12**). Menthenon im Grasöl von Cymbopogon sennaarensis (**13**). Im Réunion-Geraniumöl von Pelargonium odoratissimum. In einzelnen Eucalyptusölen. In den Blüten der Acacia Farnesiana als Nebenbestandteil. l-Menthon ist in den Minzölen die vorherrschende Form. In seiner berühmten Menthonarbeit zeigte BECKMANN (**14**), daß das l-Menthon bei Einwirkung von Säuren in d-Menthon übergeht. Es handelt sich nicht um Übergang optischer Antipoden ineinander, sondern um Umlagerung von cis- und trans-Form. Man kann durch Mischung von l- und d-Menthon kein racemisches Produkt gewinnen (**15**). Menthon liefert ein Oxim, aber keine Bisulfitverbindung. Zum Nachweise ist das Menthonsemicarbazon wichtig (**16**). WALLACH (**17**) zeigte, daß l-Menthonoxim bei Wasserabspaltung unter Ringöffnung in das Nitril einer aliphatischen Säure übergeht:

$$CH_3\cdot CH<\begin{array}{l}CH_2\quad\;\cdot\quad CH_2\\CH_2\cdot C(:NOH)\end{array}>CH\cdot CH<\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}$$

$$\rightarrow\quad CH_3\cdot CH<\begin{array}{l}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\;\cdot\;CN\end{array}\searrow CH:C<\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\quad\text{Menthonensäurenitril,}$$

---

1) H. W. PERKIN jun. u. S. PICKLES, Journ. Chem. Soc., *87*, 639 (1905); Proc. Chem. Soc., *21*, 255 (1905); Journ. Chem. Soc., *89*, 832 (1906). G. HENDERSON u. R. BOYD, Ebenda, *99*, 2159 (1911). Auch F. W. SEMMLER u. CH. RIMPEL, Ber. chem. Ges., *39*, 2582 (1906). HENDERSON u. SCHOTZ, Journ. Chem. Soc., *101*, 2563 (1912). — **2**) K. AUWERS, Ber. chem. Ges., *42*, 4895 (1909). — **3**) A. BÉHAL, Compt. rend., *150*, 1762 (1910). Dihydromenthen: SEMMLER, Ber. chem. Ges., *40*, 2959 (1907). — **4**) P. SABATIER u. M. MURAT, Compt. rend., *156*, 184 (1913). — **5**) S. PICKLES, Journ. Chem. Soc., *93*, 862 (1908). — **6**) L. FRANCESCONI u. E. SERNAGIOTTO, Atti Acc. Linc. Rom. (5), *22*, I, p. 312, 382 (1913). — **7**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1908. — **8**) ROURE-BERTRAND f., Bericht (2), *9*, 29 (1909); (3), *4*, 38 (1911). Menthaöl: H. J. HENDERSON, Pharm. Journ. (4), *25*, 506 (1907). Y. SHINOSAKI, Journ. Ind. Eng. Chem., *5*, 658 (1913). — **9**) M. BARROWCLIFF, Journ. Chem. Soc., *91*, 875 (1907). — **10**) ROURE-BERTRAND f., Bericht (3), *6*, 73 (1912). SCHIMMEL, Bericht Okt. 1906. — **11**) SCHIMMEL, Ebenda, April 1912. — **12**) Ebenda, April 1909. — **13**) ROBERTS, Journ. Chem. Soc., *107*, 1465 (1915). — **14**) BECKMANN, Lieb. Ann., *262*, 31 (1891). Dies ist eine monomolekulare Reaktion: C. TUBANDT, Ebenda, *354*, 259 (1907); *377*, 284 (1910). — **15**) GROSSMANN u. BAUER, Journ. prakt. Chem., *98*, 9 (1918). — **16**) WALLACH, Ber. chem. Ges., *28*, 1955. — **17**) WALLACH, Lieb. Ann., *278*, 302 (1894); *296*, 120 (1897).

deren zugehöriger Aldehyd mit Citronellal nicht identisch ist. Dibrom-Menthon liefert beim Kochen mit Chinolin durch Abspaltung von HBr

Thymol (1): $CH_3 \cdot CBr {<}{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CO}{>} CBr \cdot CH {<}{}^{CH_3}_{CH_3}$

$\rightarrow CH_3 \cdot C {<}{}^{CH \cdot CH}_{CH : C(OH)}{>} CH \cdot CH {<}{}^{CH_3}_{CH_3} + 2HBr$

Barbier und Bouveault (2) haben die Überführung von Rhodinal in l-Menthon bewerkstelligt. Die Konstitution des Menthons folgt aus seinen Oxydationsprodukten. Wie aus Pulegon und Menthol, so wird auch hier bei der Einwirkung von $KMnO_4$ β-Methyladipinsäure gebildet (3). Ein d-Isomenthon wurde bei der Invertierung des l-Menthons von Beckmann (4) aufgefunden. Die vollständige Synthese hat sowohl inaktives als optisch aktives Menthon zugänglich gemacht (5).

Ein anderes Menthenon, Δ^1-p-Menthenon-3:

$CH_3 \cdot C {<}{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH \cdot CO}{>} CH \cdot CH {<}{}^{CH_3}_{CH_3}$, früher nur künstlich dargestellt bekannt (6), findet sich nach Schimmel (7) im japanischen Pfefferminzöl.

Menthol $C_{10}H_{20}O$ ist der zum Menthon gehörige sekundäre Alkohol, welcher den Hauptbestandteil des Pfefferminzöls bildet, aus dem er in der Kälte direkt auskrystallisiert. Es handelt sich um l-Menthol. Offenbar geht im Stoffwechsel das gleichzeitig vorhandene Menthon aus Menthol hervor. In italienischer Pfefferminze 3,35% Mentholester und 50,5% Gesamtmenthol (8); 5,3% Mentholester und 60,04 freies Menthol (9), sekundäres l-Menthol in Pfefferminze von Grasse (10); aus Mentha silvestris wenig Menthol (11). Aus Krauseminze (12). In Kaukasuspfefferminzöl 6,57% Mentholester und 49,17% Gesamtmenthol aus einjährigen Pflanzen, aus zweijährigen 8,745% Mentholester und 50,07% Gesamtmenthol (13). In Pfefferminzöl 50—60% Gesamtmenthol, davon 39,6—55,1% frei (14). In Mentha aquatica nur Spuren von Menthol; Mentha viridis war mentholfrei (15). In Chinesischem Pfefferminzöl Gesamtmenthol 61,84%, hiervon frei 47,49% (16). In japanischem Pfefferminzöl 81,12% Gesamtmenthol, davon frei 75,58% (17). Auch in Mentha Pulegium vorhanden. Im Öl von Calamintha Nepeta 14% Menthol (18). Menthol bei Hyptis suaveolens Poir. (19).

---

1) E. Beckmann u. H. Eickelberg, Ber. chem. Ges., *29*, 418 (1896). — 2) Barbier u. Bouveault, Compt. rend., *122*, 737 (1896). — 3) Arth, Ann. Chim. et Phys. (6), *7*, 433 (1886). O. Manasse u. Rupe, Ber. chem. Ges., *27*, 1818 (1897). N. Speranski, Chem. Zentr. (1902), I, 1221. Markownikoff, Ebenda (1903), II, 287. Abwandlung zu Pulegenon: Wallach, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1917, p. 319; Lieb. Ann., *418*, 36 (1919). — 4) E. Beckmann, Ber. chem. Ges., *42*, 846 (1909). — 5) Einhorn u. Klages, Ebenda, *34*, 3793 (1901). A. Haller u. C. Martine, Compt. rend., *140*, 130 (1905). A. Kötz u. L. Hesse, Lieb. Ann., *342*, 306 (1905). Kötz u. A. Schwarz, Ebenda, *357*, 209 (1907). Homologe Menthone: M. Murat, Journ. Pharm. et Chim. (7), *4*, 294 (1911). Derivate: Kurssanow, Journ. russ. phys.chem. Ges., *47*, 815 (1914). — 6) Wallach, Lieb. Ann., *356*, 218 (1907). — 7) Schimmel, Bericht Okt. 1910. — 8) Ebenda, Okt. 1908. — 9) H. Haensel, Bericht Okt. 1908 bis März 1909. — 10) Roure-Bertrand f., Bericht (2), *9*, 29 (1909). — 11) Schimmel, Bericht April 1910. — 12) F. Elze, Chem.-Ztg., *34*, 1175 (1910). — 13) J. Maisit, Arch. Pharm., *249*, 637 (1911). — 14) Roure-Bertrand f., Bericht (3), *4*, 38 (1911). — 15) Schimmel, Bericht April 1913. — 16) Anonym, Bull. Imper. Inst., *11*, 428 (1913). — 17) K. Irk, Pharm. Zentr.Halle, *55*, 459 (1914). — 18) Roure-Bertrand f., Bericht (3), *6*, 73 (1912). — 19) R. F. Bacon, The Philipp. Journ. Sci., *4*, 93 (1909).

Eine Spur Menthol findet sich im Réunion-Geraniumöl (1). d-Menthol ist aus Barosma angegeben (2). Eine Bestimmungsmethode für Menthol in Terpengemischen haben POWER und KLEBER (3) ausgearbeitet. Unter Benutzung derselben fand CHARABOT (4) im französischen Pfefferminzöl 44—46% Gesamtmenthol, hiervon frei 35,7—39,4%, das übrige als Ester, und 8,8—9,6% Menthon. l-Menthol bildet in Wasser wenig lösliche Krystalle von F 42° und Pfefferminzgeruch (5). Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch erhält man nach BECKMANNS Vorschrift daraus leicht Menthon (6). Mit P_2O_5 liefert Menthol Menthen, mit JH Hexahydrocymol: BERKENHEIM (7). Die mit Eisessig entstehende blaue Farbenreaktion: WELMANS (8), beruht wohl auf Oxydationsvorgängen, und gelingt mit verschiedenen oxydierenden Mitteln. Die Konstitution von Menthol ist

$$CH_3 \cdot CH {<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CHOH}}{>} CH \cdot CH {<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}}$$

Von den 8 möglichen stereoisomeren Mentholen sind 5 dargestellt (9). Menthol gehört gleichfalls zu den der Totalsynthese zugänglichen Terpenen (10).

Das von GENVRESSE (11) von Calamintha Nepeta angegebene Calaminthon $C_{10}H_{16}O$, ein Keton, welches bei Reduktion durch naszierenden Wasserstoff Menthol liefert, ist möglicherweise unreines Menthon gewesen. Ebenso dürfte das Barosmaketon $C_{10}H_{18}O$, neben d-Limonen, Dipenten in den Blättern von Barosma betulinum und serratum gebildet, nach KONDAKOW und BACHTSCHIEW (12) ein mentholartiger krystallisierbarer Stoff, welcher bei der Reduktion d-Menthol liefert, nichts anderes als d-Menthon sein. Aus dem Öl der Santolina Chamaecyparissus isolierten FRANCESCONI und SCARAFIA (13) ein Keton $C_{10}H_{16}O$, Santolinenon, dem sie die nachstehende Formel eines $\Delta^{1,7}$-Menthen-2-on geben:

$$CH_2 : C {<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CO \cdot CH_2}}{>} CH \cdot CH {<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}}.$$

Es ist ein racemischer Körper. Das Öl ist hauptsächlich in der Epidermis lokalisiert und am reichlichsten vor der Blütezeit vorhanden.

Diosphenol, von FLÜCKIGER (14) zuerst aus den Barosmablättern angegeben, ist ein Terpenketophenol $C_{10}H_{16}O_2$, F 83—84°, Kp. 109—110°, dessen Konstitution SEMMLER (15) aufgeklärt hat. Es handelt sich im Buccocampher um ein cyclisches hydriertes Ketophenol, das in naher Be-

1) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1910. — 2) J. KONDAKOW, Journ. prakt. Chem., *72*, 185 (1905). d-Menthol u. Derivate: L. TSCHUGAJEW, Chem. Zentr., 1910, II, 1709. — 3) POWER u. KLEBER, Arch. Pharm., *232*, 649 (1895). — 4) E. CHARABOT, Bull. Soc. Chim. (3), *19*, 117 (1898). WÖHLK, Ber. pharm. Ges., *24*, 292 (1914). — 5) Krystallisation: WRIGHT, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 1515 (1917). — 6) E. BECKMANN, Lieb. Ann., *250*, 322; Verh. Naturf. Ges., 1903, II, *1*, 110. — 7) A. BERKENHEIM, Ber. chem. Ges., *25*, 686 (1892). F. A. SIEKER u. KREMERS, Chem. Zentr. (1892), II, 479. E. JÜNGER u. KLAGES, Ber. chem. Ges., *29*, 314 (1896). — 8) P. WELMANS, Pharm. Ztg., *46*, 532, 591 (1901). — 9) J. KONDAKOW, Journ. prakt. Chem., *72*, 185 (1905). — 10) W. H. PERKIN jun. u. S. PICKLES, Journ. Chem. Soc., *87*, 639 (1905); Proc. Chem. Soc., *21*, 255 (1905); Journ. Chem. Soc., *89*, 832 (1906); *97*, 2129, 2147 (1910); *99*, 727, 741 (1911). — 11) P. GENVRESSE u. CHAPLAY, Compt. rend., *136*, 387 (1903). — 12) J. KONDAKOW u. N. BACHTSCHIEW, Journ. prakt. Chem., *63*, 49 (1901). — 13) L. FRANCESCONI u. P. SCARAFIA, Atti Acc. Linc. Roma (5), *20*, II, 383 (1911). FRANCESCONI u. GRANATA, Gazz. chim. ital., *44*, II, 150 (1914); Ebenda, p. 419. — 14) FLÜCKIGER, Ber. chem. Ges., *13*, 2088 (1880); Just, 1880, I, 420. MAISCH, Amer. Journ. Pharm., *53*, 331 (1881). Y. SHIMOYAMA, Arch. Pharm., *226*, 403 (1888). BJALOBRZESKI, Chem. Zentr., 1896, II, 551. KONDAKOW, Journ. prakt. Chem. (1896), p. 433; *63*, 49 (1901); Chem.-Ztg., *30*, 1090 (1906). — 15) F. W. SEMMLER u. Mc KENZIE, Ber. chem. Ges., *39*, 1158 (1906).

ziehung zum p-Menthan-dion-2-3 steht: $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown C(OH) \cdot CO \diagup \end{matrix} CH \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$
Diosphenol ist auch synthetisch dargestellt (**1**).

V. Cineol.

Das Cineol $C_{10}H_{18}O$ ist ein äußerst verbreiteter Secretbestandteil, den 1884 WALLACH und BRASS (**2**) aus Artemisia Cina ganz rein darstellten, und welcher, wie WALLACH, JAHNS und andere (**3**) nachwiesen, mit vielen früher unterschiedenen Terpenen, z. B. Cajeputol, Eucalyptol, identisch ist. Cineol findet sich im Safranöl; häufig bei Zingiberaceen: Ingweröl (**4**); wahrscheinlich bei Curcuma Zedoaria (**5**); Alpinia officinarum (**6**) und Galanga (**7**), 20—30% Cineol im Öl des Rhizoms; Öl der Cardamomenwurzel (**8**), Kämpferia rotunda und ethelae (**9**). Im Betelöl (**10**). Im Öl der Blätter von Piper angustifolium (**11**). Aus Myrica Gale (**12**). Japanisches Magnoliaöl (**13**) von Magnolia Kobus. Im Öl der Michelia Champaca (**14**). Im Öl von Illicium anisatum (**15**). Calycanthus floridus und occidentalis (**16**). Lauraceen: im Kuromojiöl aus Lindera sericea (**17**); Blätter von Laurus nobilis liefern ein Öl von 50% Cineolgehalt (**18**); die Blätter der Tetranthera polyantha var. citrata ergeben 21,2% Cineol (**19**); Cineol in der Wurzelrinde von Cinnamom. ceylanicum (**20**) und bei Cinn. glanduliferum (**21**). Im Cayenne-Linaloeöl von Ocotea caudata Mez. (**22**); 40% Cineol im Öl der Rinde von Ocatea usambarensis Engl. (**23**); aus Persea pubescens 19,8% Cineol (**24**). 20% Cineol aus Umbellularia californica (**25**). Cineol im „falschen Campherholz" des Handels (**26**). Viel Cineol bei Parthenoxylon (= Cinnamomum Sect. Camphora) (**27**). Im Öl von Peumus Boldus (**28**). Genista tridentata. Ruta graveolens. Canella alba. Häufig bei Myrtaceen: Myrtus communis, Eugenia Chequen, Pimenta officinalis. In den meisten Eucalyptusölen, wie von Eu. Smithii, globulus, cordata u. a., doch nicht in Eu. Mac Arthurii, der Geraniol als Hauptbestandteil führt (**29**).

---

1) G. CUSMANO, Atti Acc. Linc., *22*, II, 569 (1914). — **2**) WALLACH u. W. BRASS, Lieb. Ann., *225*, 291 (1884); *239*, 22. — **3**) WALLACH, l. c. E. JAHNS, Arch. Pharm., *223*, 53 (1885). Lit. über Vorkommen: FAUST u. HOMEYER, Ber. chem. Ges., *7*, 63 (1874). POEHL, Chem. Zentr. (1877), p. 791. VOIRY u. BOUCHARDAT, Compt. rend., *106*, 551, 1419, 1538 (1890). LANDSBERG, Arch. Pharm., *228*, 85 (1890). WEBER, Lieb. Ann., *238*, 90. WALLACH, Ebenda, *252*, 94. JAHNS, Arch. Pharm., *227*, 174. UMNEY u. BERNNETT, Chem. Zentr. (1905), I, 821. — **4**) SCHIMMEL, Bericht Okt. (1905). — **5**) R. F. BACON, The Philipp. Journ. Sci., *4*, 93 (1909). — **6**) FROMM u. FLUCK, Lieb. Ann., *405*, 181 (1914). — **7**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1910; April 1911. E. FROMM u. H. FLUCK, Lieb. Ann., *405*, 181 (1914). — **8**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1911. — **9**) GOULDING u. ROBERTS, Journ. Chem. Soc., *107*, 314 (1915). — **10**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1907. — **11**) H. THOMS, Verh. Naturf. Ges. (1904), II, *1*, 180. — **12**) S. PICKLES, Journ. Chem. Soc., *99*, 1764 (1911). C. J. ENKLAAR, Chem. Weekbl., *9*, 219 (1912). — **13**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1907; April 1908. — **14**) B. T. BROOKS, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1763 (1911); The Philipp. Journ. Sci., *6*, 333 (1911). — **15**) SCHIMMEL, Bericht April 1909; April 1910. — **16**) MILLER, TAYLOR u. ESKEW, Amer. Chem. Soc., *36*, 2182 (1914). SCALIONE. Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 729 (1916). — **17**) SCHIMMEL, Chem. Zentr., 1907, I, 1413. — **18**) H. THOMS u. B. MOLLE, Arch. Pharm., *242*, 161 (1904). H. HAENSEL, Bericht April bis Sept. 1907. — **19**) ROURE-BERTRAND f., Bericht (2), *6*, 15 (1907). — **20**) A. L. PILGRIM, Pharm. Weekbl., *46*, 50 (1909). — **21**) SCHIMMEL, Bericht April 1913. — **22**) Ebenda April 1912. — **23**) R. SCHMIDT u. K. WEILINGER, Ber. chem. Ges., *39*, 652 (1906). — **24**) SCHIMMEL, Bericht April 1912. F. RABAK, U. S. Dept. Agr. Bur. of Plant Ind., Bull. 235 (1912). — **25**) F. B. POWER u. D. H. LEES, Journ. Chem. Soc., *85*, 629 (1904). — **26**) F. W. SEMMLER u. B. ZAAR, Ber. chem. Ges., *44* 185 (1911). — **27**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1913. — **28**) Ebenda, Okt. 1907. — **29**) H. G. SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind., *26*, 851 (1907). SCHIMMEL, Bericht Okt. 1907. C. T. BENNETT, The Chemist and Drugg.,

In südafrikanischem Eucalyptusöl 83,7 % Cineol (**1**). Wenig Cineol bei Eu. crebra, kein Cineol in Eu. piperita (**2**). Cineol bei Eu. campanulata (**3**). Bei Eu. Andrewsii und Novae Angliae eine Spur, laevopinea weniger als 5 %, bei Bridgesiana 78 % Cineol (**4**); Eu. acervula 21 %, Gunnii 41 %, linearis 44%, Muelleri 60%, Perriniana 68%, phlebophylla 9%, Risdonii 58%, unialata 62%, urnigera 60%, vernicosa 59%, viminalis 50%, Rodwayi 60%, virgata 21%, taeniola 7%, amygdalina 12%, coccifera 3% Cineol, bei regnans nur spurenweise (**5**). Auch die Melaleucaöle sind sehr reich an Cineol. Melaleuca viridiflora, Niauliöl 40 % Cineol (**6**). Aus Melaleuca lancifolia 45 % Cineol (**7**); im Öl der Melaleuca trichostachya Lindl. 80% Cineol (**8**); bei Melaleuca gibbosa 61,5% Cineol, von Mel. genistifolia aber nur 2 % Cineol (Pinen als Hauptbestandteil) (**9**). Melaleuca Leucadendron (Cajeputöl) 40,5% Cineol (**10**). Bei Agonis flexuosa Cineol als Hauptbestandteil (**10**). 31% Cineol im ätherischen Öl aus der Euphorbiacee Phyllanthus (Cathetus) fascicularis (**11**). Bei Labiaten verbreitet: aus Salvia grandiflora (**12**) und im dalmatinischen Salbeiöl (**13**). i-Cineol aus Pfefferminze von Grasse (**14**). Im Öl aus Ramona stachyoides 22,5% Cineol (**15**). Ocimum Basilicum (**16**); Ocimum pilosum Rxb. (**17**); Cineol ist Hauptbestandteil des Öles aus Prostanthera cineolifera (**18**); in Lavandula spica, Rosmarinus officinalis, Hyssopus officinalis. Im Öl aus Vitex Agnuscastus (**19**) und aus Verben atriphylla (**20**). Compositae: Aus Blumea balsamifera DC. (**21**); Pluchea foetida (**22**); Inula viscosa (**23**); Osmitopsis asteriscoides (L.) Cass.; aus Achillea moschata (**24**) und anderen Arten dieser Gattung. Im Öl aus Artemisia Cina (**25**); 18—20% Cineol aus Artemisia frigida (**26**), auch aus anderen Artemisia-Arten bekannt, z. B. A. annua (**27**).

Cineol kann scharf nachgewiesen werden durch die Jodolprobe von HIRSCHSOHN (**28**). Cineolhaltige Proben lösen Jodol zunächst in größerer Menge auf, wenn man schwach erwärmt; dann scheidet sich aber eine Jodolverbindung des Cineols als graugrüner krystallinischer, in Alkohol löslicher Niederschlag aus. WALLACH und GILDEMEISTER (**29**) verwendeten zur

---

72, 55 (1908). Eucalypt. globulus: BURKE u. SCALIONE, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 206 (1915). Eucalypt. polybracteata: SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind., *37*, 272 (1918).

1) E. F. HARRISON, Pharm. Journ. (4), *28*, 4 (1909). — **2**) SCHIMMEL, Bericht April 1909. — **3**) Ebenda, Okt. 1912. — **4**) R. T. BAKER u. H. G. SMITH, Journ. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, *45*, 267 (1913). — **5**) Dieselben, Proc. Roy. Soc. Tasman., April 1913, p. 139. — **6**) SCHIMMEL, Bericht April 1908. — **7**) R. C. COWLEY, The Chem. and Drugg., *76*, 832 (1910). — **8**) SCHIMMEL, Bericht April 1912. — **9**) Ebenda, Okt. 1912. — **10**) PARRY, Proc. Roy. Soc. Victoria, *26*, 367 (1915). — **11**) SCHIMMEL, Bericht April 1914. ROURE-BERTRAND, Chem. Zentr., 1914, II, 933. — **12**) O. WALLACH, Nachricht. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen (1905), p. 1. — **13**) T. F. HARVEY, The Chem. and Drugg., *73*, 393 (1908). — **14**) ROURE-BERTRAND f., Bericht (2), *9*, 29 (1909). — **15**) SCHIMMEL, Bericht April 1912. BURKE u. SCALIONE, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 804 (1914). — **16**) P. VAN ROMBURGH, Kgl. Akad. Wet. Amsterdam, 6. Mai 1909. — **17**) K. BHADURI, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 1772 (1914). — **18**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1913. R. T. BAKER u. H. G. SMITH, Journ. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, *46*, I, 103 (1914). — **19**) SCHIMMEL, Bericht April 1908. H. HAENSEL, Bericht Okt. 1908 bis März 1909. — **20**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1913. — **21**) Ebenda, April 1909. — **22**) FR. RABAK, Midl. Drugg. and Pharm. Rev., *45*, 484 (1911). — **23**) ROURE-BERTRAND f., Bericht (3), *3*, 22 (1911). — **24**) H. HAENSEL, Bericht April bis Sept. 1907. — **25**) J. SCHINDELMEISER, Apoth.-Ztg., *22*, 876 (1907). SCHIMMEL, Bericht Okt. 1908. — **26**) F. RABAK, U. S. Dept. Agr. Bur. of Plant Ind., Bull. 235 (1912). SCHIMMEL, Bericht April 1912. — **27**) SCHIMMEL, Ebenda, Okt. 1917. — **28**) ED. HIRSCHSOHN, Chem. Zentr. (1893), I, 503. — **29**) WALLACH u. GILDEMEISTER, Lieb. Ann., *246*,

Identifizierung das Cineolhydrobromid $C_{10}H_{18}(OH)Br$. Hinsichtlich der quantitativen Methoden zur Cineolbestimmung sei auf die einschlägige Literatur verwiesen (1). Reines Cineol ist eine campherartig riechende optisch inaktive Flüssigkeit von Kp. 177°. Cineol steht, wie WALLACH nachgewiesen hat, mit vielen Terpenen in chemischer Beziehung. Es entsteht aus Terpinhydrat und Terpineol beim Kochen mit Säuren. Ferner liefert Cineol bei Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure Terpinen und Terpinolen. Mit Bromwasserstoff und Eisessig gibt Cineol Dipentenbromhydrat (2). Mit Permanganat oxydiert liefert Cineol die Säure $C_{10}H_{16}O_5$, Cineolsäure, für welche das in siedendem Wasser unlösliche Kalksalz charakteristisch ist. Cineolsäureanhydrid liefert in der trockenen Destillation Methylheptenon, CO_2 und CO. Der Cineolsauerstoff ist weder Keton-O, noch Hydroxyl-O, noch Aldehyd-O, sondern muß in äthylenoxydartiger Bindung angenommen werden. Als Konstitutionsformel ist: $CH_3\cdot C{<}\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}{>}CH\cdot C{<}\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}$ [O-Brücke zwischen den beiden quartären C-Atomen] wegen der Beziehung zu Terpin anzunehmen. Weiter sind:

$$\text{Cineolsäure: } CH_3\cdot C{<}\begin{matrix}COOH & COOH\\ CH_2 & \cdot\ CH_2\end{matrix}{>}CH\cdot C{<}\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\quad\text{[O-Brücke]}$$

$$\text{Cineolsäureanhydrid: } CH_3\cdot C{<}\begin{matrix}CO\cdot O\cdot CO\\ CH_2\ \cdot\ CH_2\end{matrix}{>}CH\cdot C{<}\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\quad\text{[O-Brücke]}$$

$$\text{Methylheptenon: } CH_3\cdot CO-CH_2\cdot CH_2-CH:C{<}\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}$$

Das Ascaridol $C_{10}H_{16}O_2$, der wirksame Bestandteil des ätherischen Öles von Chenopodium ambrosioides, darin zu mehr als 70% enthalten, ist nach NELSON (3) eine beim Erhitzen explosible Flüssigkeit, Kp 96—97°, die in der Kalischmelze α-Oxythymochinon liefert und bei Oxydation die Ascaridinsäure $C_{10}H_{16}O_5$ gibt, welche sich mit 1,4-Cineolsäure identisch erwiesen hat. Dem Ascaridol wird von WALLACH (4) die Konstitution

$$CH_3\cdot C{<}\begin{matrix}CH\ :\ CH\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}{>}C\cdot CH{<}\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\quad\text{[—O—O—-Brücke]}$$

gegeben.

Eine cineolartige Bindung des Sauerstoffes ist nach THOMS und BECKSTROEM (5) auch in dem im Kalmusöl aufgefundenen Calameon $C_{15}H_{26}O_2$ anzunehmen, das wohl zu den Stoffen des nächsten Abschnittes zu rechnen ist.

B. Sesquiterpene.

Die Kenntnisse von den Sesquiterpenkohlenwasserstoffen $C_{15}H_{24}$ und deren Derivaten sind um vieles geringer, als der Einblick, welcher sich

---

268 (1888); *258*, 319 (1890). Über Jodderivate: E. FROMM u. H. FLUCK, Lieb. Ann., *405*, 175 (1914).

1) z. B. FR. D. DODGE, Journ. Ind. Eng. Chem., *4*, 592 (1912); *6*, 863 (1914). C. T. BENNETT, The Chem. and Druggist, *72*, 55 (1908); Perfume Essent. Oil. Rec., *3*, 269 (1913). TURNER u. HOLMES, Amer. Journ. Pharm., *87*, 101 (1915). HARDING, Analyst, *39*, 475 (1914). — 2) Reduktion: VAN DUIN, Kgl. Ak. Amsterdam, 1917, Afd. 25, p. 1366. — 3) NELSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 1404 (1911); *35*, 84 (1913); *36*, 2521 (1914). SALANT u. NELSON, Amer. Journ. Physiol., *36*, 440. SCHIMMEL, Bericht 1908 (April). HALL u. HAMILTON, Journ. Pharm. and Exp. Ther., *11*, 231 (1919). — 4) WALLACH, Lieb. Ann., *352*, 59 (1912). — 5) H. THOMS u. BECKSTROEM, Ber. chem. Ges., *35*, 3195 (1902); *46*, 2946 (1913).

bereits in das Gebiet der eigentlichen Terpene eröffnet hat. Die Abscheidung der Gruppe der Terpene $C_{15}H_{24}$ von den eigentlichen Terpenen $C_{10}H_{16}$ wurde zuerst von WALLACH durchgeführt, dem man die Aufstellung der ersten leitenden Forschungsprinzipien verdankt (**1**). Später hat sich SEMMLER (**2**) um die Klärung der Konstitution dieser Stoffe in mannigfacher Weise verdient gemacht.

Sesquiterpenkohlenwasserstoffe und Sesquiterpenalkohole sind ungemein häufige Bestandteile der pflanzlichen Secrete, und man hat im Laufe der Zeit bei der Untersuchung der ätherischen Öle eine große Menge verschiedener Sesquiterpene isoliert und benannt. Doch hat schon WALLACH, später SCHREINER (**3**) konstatiert, daß sich im Laufe der fortschreitenden Bearbeitung dieser Terpengruppe die Zahl der zu unterscheidenden Vertreter sehr erheblich vermindern dürfte.

Nach SEMMLER (**4**) haben wir in den Sesquiterpenen substituierte Derivate des Hydronaphtalins vor uns, ganz ähnlich wie die eigentlichen Terpene Hydrocymolderivate darstellen. Es handelt sich also um bicyclische Terpene. Später hat SEMMLER die Aufmerksamkeit auch auf die Existenz tricyclischer Terpene mit anthracenartiger Brückenbindung hingelenkt. Von dem ungesättigten Kohlenwasserstoff C_5H_8, dem Isopren, welches sich übrigens auch aus Terpenkohlenwasserstoffen durch Erhitzen der verdünnten Dämpfe auf hohe Temperaturen künstlich darstellen läßt (**5**), lassen sich sowohl die eigentlichen Terpene als die Sesquiterpene ableiten.

Isopren: $CH_2{=}CH \cdot C\Big<\begin{array}{l}CH_3\\CH_2\end{array}$

Di-isopren (Limonen): $CH_3 \cdot C\Big<\begin{array}{l}CH \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CH_2\end{array}\Big>CH \cdot C\Big<\begin{array}{l}CH_3\\CH_2\end{array}$

Tri-isopren (Sesquiterpen): $CH_3 \cdot C\Big<\begin{array}{l}CH \cdot CH_2\\CH \cdot CH\end{array}\Big>\begin{array}{l}CH \cdot CH\Big<\begin{array}{l}CH_3\\CH_2\end{array}\\CH_2 \cdot CH\Big<C\Big<\begin{array}{l}CH_3\\CH_2\end{array}\end{array}$

oder seltener:

$$\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\Big>C\Big<\begin{array}{l}CH_2 \cdot C\\CH_2 \cdot CH_2\end{array}\Big<\begin{array}{l}CH \cdot CH_2\\CH \cdot CH_2\end{array}\Big>CH \cdot C\Big<\begin{array}{l}CH_3\\CH_2\end{array}$$

oder der zweite Ring des Sesquiterpens ist offen:

$$CH_3 \cdot C\Big<\begin{array}{l}CH \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CH_2\end{array}\Big>\begin{array}{l}CH \cdot CH\Big<\begin{array}{l}CH_3\\CH_2\end{array}\\CH_2 : C\Big<C\Big<\begin{array}{l}CH_3\\CH_2\end{array}\end{array}$$

Als Beispiel für den anthracenartigen Bau tricyclischer Terpene diene das Tricyclosantalol $C_{15}H_{24}O$ nach SEMMLER

```
      /CH2\      /CH\
     /     \    /  |  \
  CH2       CH     |   CH · CH:CH · CH2 · CH2 · CH2OH
   ·         ·     |   |
  CH2       CH     |   CH2
     \     /    \  |  /
      \CH2/      \CH/
```

1) O. WALLACH, Lieb, Ann., *271*, 285 (1892). — 2) F. W. SEMMLER, Ber. chem. Ges., *40*, 1120 (1907). — 3) O. SCHREINER, Pharm. Archives, *6* (1903); Chem. Zentr. (1901), II, 1226. — 4) SEMMLER, Ber. chem. Ges., *36*, 1038 (1903). Synthese eines monocyclischen Sesquiterpenalkohols: SEMMLER, Ebenda, *50*, 1838 (1918). — 5) H. STAUDINGER u. H. W. KLEVER, Ebenda, *44*, 2212 (1911). HERTY u. GRAHAM, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 803 (1914). SCHORGER u. SAYRE, Ebenda, *7*, 924 (1915).

Von den bisher aufgestellten Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen sind erst wenige definitiv charakterisiert; wir stellen dieselben an den Beginn unserer Aufzählung.

Cadinen ist als weit verbreitetes Sesquiterpen mit zwei Doppelbindungen und Linksdrehung schon 1892 durch WALLACH sichergestellt worden (**1**). Doch findet sich auch d-Cadinen in Secreten. Identisch mit Cadinen sind Cubeben, Patchoulen und Canangen. Bei Coniferen sehr verbreitet, öfters den Hauptbestandteil ätherischer Öle bildend. In Picea excelsa (Nadeln); Abies pectinata, Tsuga canadensis. In Pinus silvestris: wohl im Kiefernadelöl, nicht aber in den jungen Trieben (**2**), d-Cadinen aus Pinus edulis (**3**). 4—6% d-Cadinen aus Pinus monophylla (**4**). d-Cadinen aus Pin. heterophylla 18—19% in Blättern und Zweigen; aus Pin. palustris im Öl aus Blättern und Zweigen 10—11%, Blätter 11%, Zapfen 1—2% (**5**). Pinus contorta 7% Cadinen (**6**).

Aus Juniperus Sabina; Holz von Juniperus virginiana; Früchte von Juniperus communis (**7**), im Öl aus Juniperus phoenicea (**8**); Kadeöl aus Juniperus oxycedrus, Holz (**9**). Im Öl aus Cryptomeria japonica (**10**). Chamaecyparis obtusa (**11**).

6—7% bei Cupressus Lawsoniana (**12**); Cupressus sempervirens; Cedrus atlantica (**13**). Im Galgantöl aus Alpinia officinarum Hance. (**14**).

Aus Piper nigrum, Piper Betle und Piper Cubeba. Im Ylangöl von Cananga odorata 31% Cadinen (**15**). Cinnamomum Camphora: im hochsiedenden Anteil des Campheröls (**16**). Sassafras officinale; Paracotorinde; aus Amorpha fruticosa (**17**); d-Cadinen aus Copaiba paupera Herz. (**18**); Daniella thurifera Benn. (**19**); ein dem Cadinen nahestehender Stoff im Copaivabalsamöl (**20**). Im Citronenöl (**21**) und anderen Citrusölen; im Öl aus der Angosturarinde von Cusparia trifoliata. Im westindischen Santelholzöl aus Amyris balsamifera L. (**22**). Im Myrrhenöl [Commiphora Myrrha (**23**)]; Weihrauchöl (Boswellia Carteri); Holz von Cedrela odorata L.; in Dryobalanops aromatica. Im Galbanum- und im Asa-foetida-Harz; aus Pogostemon Patchouli; im amerikanischen Pfefferminzöl. Solidago canadensis und Artemisia Absinthium.

Cadinen ist eine bei 274° siedende, leicht verharzende Flüssigkeit. Es gibt ein krystallisierendes Dichlorhydrat (**24**). Cadinen-Chloroformlösung

1) Lit.: E. SCHMIDT, Ber. chem. Ges., *10*, 188 (1877). OGLIALORO, Ebenda, *8*, 1357. WALLACH u. WALKER, Lieb. Ann., *238*, 81 (1887); *271*, 285 (1892). REYCHLER, Chem. Zentr. (1894), II, 155. MAISCH, Amer. Journ. Pharm. (1884). BERTRAM u. GILDEMEISTER, Journ. prakt. Chem., *39*, 349. BERTRAM u. WALBAUM, Arch. Pharm., *231*, 290. SEMMLER, Ebenda, *229*, 17. — **2**) J. TRÖGER u. A. BENTIN, Ebenda, *242*, 521 (1904). — **3**) SCHIMMEL, Bericht April 1913. — **4**) A. W. SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *5*, 971 (1913). — **5**) SCHORGER, Ebenda, *6*, 723 (1914). — **6**) SCHORGER, Ebenda, *7*, 24 (1915). — **7**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1909. — **8**) J. C. UMNEY u. C. T. BENNETT, Pharm. Journ. (4), *21*, 827 (1905). — **9**) C. PÉPIN, Journ. Pharm. et Chim. (6), *24*, 49 (1906). — **10**) H. KIMURA, Ber. pharm. Ges., *19*, 369 (1910). — **11**) UCHIDA, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 699 (1916). — **12**) SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 631 (1914). — **13**) GRIMAL, Compt. rend., *135*, 1057 (1902). — **14**) Sesquiterpene aus Alpinia: FROMM u. FLUCK, Lieb. Ann., *405*, 181 (1914). — **15**) E. TASSILLY, Bull. Sci. Pharm., *17*, 20 (1910). R. F. BACON, The Philipp. Journ. Sci., *3*, 65 (1908). — **16**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1909. F. W. SEMMLER u. J. ROSENBERG, Ber. chem. Ges., *46*, 768 (1913). — **17**) V. PAVESI, Chem. Zentr. (1904), II, 224. — **18**) C. HARTWICH, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *47*, 373 (1909). — **19**) W. LENZ, Ber. chem. Ges., *47*, 1989 (1914). — **20**) SCHIMMEL, Bericht April 1914. L. VAN ITALLIE u. C. H. NIEUWLAND, Arch. Pharm., *242*, 539 (1904). — **21**) E. GILDEMEISTER u. W. MÜLLER, Wallach-Festschrift (1909), p. 439. — **22**) E. DEUSSEN, Arch. Pharm., *238*, 149 (1900); *240*, 288; *241*, 148. — **23**) K. LEWINSOHN, Ebenda, *244*, 412 (1906). — **24**) CATHELINEAU u. HAUSER, Bull. Soc. Chim. (3), *25*, 247, 931 (1901). E. DEUSSEN, Lieb. Ann., *359*, 245 (1908).

mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt wird grün, dann blau und rot gefärbt. In Eisessig gelöstes Cadinen gibt bei langsamem Zusatze von Schwefelsäure eine Blaufärbung. Doch scheinen die letzteren Reaktionen auf eine öfters auftretende Beimengung, nicht auf das Cadinen selbst, zurückzuführen zu sein (**1**).

Im Kadeöl findet sich neben Cadinen noch ein anderes Sesquiterpen (**2**).

Als Caryophyllen wurde ein rechtsdrehendes Sesquiterpen, in dem eine Doppelbindung anzunehmen ist, durch WALLACH und WALKER charakterisiert. Angegeben wurde Caryophyllen aus dem Gewürznelkenöl, aus Copaivabalsam (**3**), aus Copaiba paupera Herz (**4**), aus dem Öl von Piper Betle (**5**), im Öl aus Zimtrinde und Zimtwurzelrinde (**6**), Canella alba, Pimenta officinalis, aus einem Dipterocarpusbalsam (**7**), aus französischem Lavendelöl (**8**). Das Humulen, welches 15—20% des Hopfenöles ausmacht (**9**), enthält nach DEUSSEN (**10**) als Hauptbestandteil inaktives α-Caryophyllen. DEUSSEN (**11**) hat ausführlich dargetan, daß das Caryophyllen ein Gemisch aus mehreren Kohlenwasserstoffen darstellt; die Hauptmenge wird von einem optisch inaktiven Terpen gebildet, dem in ziemlicher Menge ein linksdrehendes beigemischt ist. Ersteres wird fortan als α-Caryophyllen bezeichnet. Nach SEMMLER (**12**) ist Humulen mit diesem inaktiven α-Caryophyllen identisch. Oxydationsversuche mit Ozon (**13**), welche SEMMLER erfolgreich aufnahm, führten zum Ergebnis, daß außer dem inaktiven Humulen im Caryophyllen zwei Kohlenwasserstoffe vorkommen, von denen das Caryophyllen (I) Terpinolenform hat, das andere eine dem Limonen analoge Doppelbindung in der Seitenkette hat, Lim. Caryophyllen (II). Hinsichtlich der Konstitution dieser Körper schließt sich SEMMLER nicht der Meinung von DEUSSEN (**14**) an, wonach Caryophyllen zu den Naphtalinderivaten zählt, sondern stellt für die beiden optisch aktiven Caryophyllene die nachstehenden mit dem Piceanring versehenen Formelbilder zur Diskussion:

Terp. Caryophyllen (I)

1) Vgl. F. W. SEMMLER u. K. G. JONAS, Ber. chem. Ges., *47*, 2076 (1914). — **2**) Vgl. N. LEPESCHKIN, Chem. Zentr. (1908), I, 2040. J. SCHINDELMEISER, Ebenda, 1908, II, 598. Ein dem Cadinen verwandtes bicyclisches Sesquiterpen im finnischen Terpentin: ASCHAN, Ebenda, 1919, I, 284. — **3**) E. DEUSSEN u. A. HAHN, Chem.-Ztg., *34*, 873 (1910). — **4**) C. HARTWICH, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *47*, 373 (1909). — **5**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1907. — **6**) Ebenda, Okt. 1908. A. L. PILGRIM, Pharm. Weekbl., *46*, 50 (1909). — **7**) L. VAN ITALLIE u. M. KERBOSCH, Ebenda, *49*, 274, 314 (1912); Arch. Pharm., *250*, 199 (1912). — **8**) SCHIMMEL, Bericht April 1913. — **9**) F. RABAK, Journ. Agric. Research. Dept. Agr., *2*, 115 (1914). — **10**) E. DEUSSEN, Journ. prakt. Chem., *83*, 483 (1911). — **11**) E. DEUSSEN, Lieb. Ann., *359*, 245 (1908); *356*, 1 (1907). — **12**) F. W. SEMMLER u. E. W. MAYER, Ber. chem. Ges., *44*, 3657 (1911). — **13**) Vgl. auch C. W. HAARMANN, Ebenda, *42*, 1062 (1909); *43*, 1505 (1910). — **14**) E. DEUSSEN, Lieb. Ann., *369*, 41 (1909); Journ. prakt. Chem., *90*, 318 (1914); ferner SEMMLER, Ber. chem. Ges., *43*, 3451 (1910). Frühere Lit. über Caryophyllen: WALLACH u. TUTTLE, Lieb. Ann., *279*, 391 (1894). KREMERS, SCHREINER u. JAMERS, Chem. Zentr. (1899), I, 108. SCHREINER u, KREMERS, Ebenda, II, 943, 1119. Über Humulen: A. C. CHAPMAN, Chem. News, *68*, 97 (1893); *70*, 302 (1895); *72*, 47 (1895); Chem. Zentr. (1898), II, 360.

$C\cdot CH_3$ CH_2 CH_3
H_2C $C{<}^{CH_3}_{CH_3}$ CH C
HC C CH_2
CH CH_3

Lim. Caryophyllen (II)

Bei Hydratation von „Caryophyllen" entsteht Isocaryophyllenhydrat $C_{15}H_{25}(OH)$, welches bei der Wasserabspaltung nicht Caryophyllen, sondern das isomere Cloven ergibt. DEUSSEN (1) stellte durch Oxydation aus „Caryophyllen" ein Glykol $C_{10}H_{18}O_3$ dar. Zum Nachweise seines optisch aktiven „β-Caryophyllens" neben dem inaktiven Humulen benutzte derselbe Forscher die Herstellung einer farblosen ätherunlöslichen Nitrosoverbindung $C_{12}H_{19}O_6N_3$ des β-Caryophyllens (2).

Humulen ist nach FICHTER und KATZ (3) identisch mit dem im Secrete der Knospen von Populus vorkommenden Sesquiterpen.

Cedren ist ein linksdrehendes Sesquiterpen aus dem sogenannten „Cedernholzöl", aus dem Holze von Juniperus virginiana (4). Es ist nach SEMMLER ein einfach ungesättigtes tricyclisches Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ eventuell als hydriertes Anthracen, Phenanthren oder Acenaphthen anzusehen. Außer diesem flüssigen Terpen enthält das Öl aus Juniperus virginiana noch das krystallisierbare Cedrol oder Cederncampher, einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, welcher durch Wasserabspaltung einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ liefert, der im natürlichen Öl gleichfalls enthalten ist (5). Cedrol ist nach SEMMLER kein konstanter Bestandteil des Cedernholzöles. Es ist aufzufassen als tertiärer Alkohol F 85°. Nach SEMMLER (6) kommt bei Juniperus virginiana noch ein anderer Sesquiterpenalkohol, Cedrenol genannt, vor, $C_{15}H_{24}O$, von dem gleichen Kohlenstoffskelett wie Cedren, ein tricyclischer einfach ungesättigter primärer Alkohol.

Cedren $(C_{12}H_{20})$	Cedrol $(C_{12}H_{20})$	Cedrenol $(C_{12}H_{20})$
$C:CH$	$C(OH)\cdot CH_2$	$C:CH$
CH_3	CH_3	CH_2OH

Pseudocedrol ist ein in Begleitung von Cedrol gefundenes physikalisches Isomeres von Cedrol (7). Cedrol auch in Juniperus procera (8) und in Cupressus sempervirens [identisch mit Cypressencampher (9)]. Vielleicht auch in Juniperus chinensis und Origanum smyrnaeum. Cedren wurde außerdem für Patchouliöl angegeben (10). Aus Cryptomeria japonica (Holz) stellte KIMURA (11) ein rechtsdrehendes Terpen $C_{15}H_{24}$ dar,

1) E. DEUSSEN, Ber. chem. Ges., *42*, 376 (1909). Caryophyllendichlorhydrat: SCHIMMEL, Bericht Okt. 1910. — 2) DEUSSEN, Lieb. Ann., *388*, 136 (1912). — 3) FR. FICHTER u. E. KATZ, Ber. chem. Ges., *32*, 3183 (1899). — 4) WALTER, Ann. Chim. et Phys. (3), *1*, 498; *8*, 354; Lieb. Ann., *39*, 249 (1841). WALLACH, Ebenda, *271*, 299. L. ROUSSET, Bull. Soc. Chim. (3), *17*, 485 (1897). F. W. SEMMLER u. A. HOFFMANN, Ber. chem. Ges., *40*, 3521 (1907). SEMMLER u. RISSE, Ebenda, *45*, 355 (1912). — 5) SEMMLER u. K. SPORNITZ, Ebenda, *45*, 1553 (1912). Krystallisation von Cedrol: H. KIMURA-OSAKA, Ber. pharm. Ges., *20*, 293 (1910). — 6) F. W. SEMMLER u. E. W. MAYER, Ber. chem. Ges., *45*, 786 (1912) — 7) Dieselben, Ebenda, p. 1384 (1912). — 8) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1911. MAC CULLOCH, Journ. Soc. Chem. Ind., *38*, 364 (1919). — 9) Ebenda, April 1910. — 10) H. v. SODEN u. ROJAHN, Ber. chem. Ges., *37*, 3353 (1904). — 11) H. KIMURA, Ber. pharm. Ges., *19*, 369 (1909).

Suginen und zwei Alkohole $C_{15}H_{25}(OH)$: Cryptomeriol und Isocryptomeriol, die 40% des Öles bilden, während der Rest aus Suginen und Cadinen besteht. Aus Cupressus sempervirens ein flüssiger Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ dargestellt (**1**). Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{24}O$ aus Wachholderrindenöl: Juniperol (**2**). Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ aus Holz und Zapfen von Taxodium distichum (**3**). Im Holz soll auch ein Aldehyd $C_{12}H_{20}O$, Cypral, vorkommen.

Limen, ein von BURGESS und PAGE (**4**) aufgefundenes Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, Kp 262°, aus Limettöl und Citronenöl. Kommt ferner vor im hochsiedenden Anteil des Campheröls (**5**); zu 25% im Öl aus Piper Volkensii (**6**); aus Commiphora Kafal Engl.

Zingiberen, der Hauptbestandteil des Ingweröls, bisher nur aus Zingiber officinale bekannt, linksdrehend, Kp 270°, gibt ein Tetrabromid (**7**). Nach SEMMLER (**8**) handelt es sich um einen monocyclischen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ von der Konstitution:

$$CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot C<\begin{matrix}CH_3\\ CH_2\end{matrix}$$
$$\begin{matrix}CH\\ CH_3\end{matrix}>C\cdot CH=CH_2$$

$$\text{Iso-Zingiberen}\quad CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH\cdot CH\end{matrix}>CH\cdot C<\begin{matrix}CH_3\\ CH_2\end{matrix}$$
$$CH<\begin{matrix}CH\cdot CH\\ C(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$$

entsteht daraus bei der Invertierung mit Säuren.. Zingiberol $C_{15}H_{26}O$ steht zum Zingiberen in gleichem Verhältnis wie Santalol zum Santalen (**9**). Zwei Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ im Öl von Alpinia officinarum Hance: FROMM und FLUCK (**10**). Sesquiterpenalkohol von Curcuma Zedoaria Rosc.: R. F. BACON (**11**).

Santalum-Sesquiterpene. Dank der Forschungen von SEMMLER (**12**) gehören dieselben derzeit zu den bestbekannten Sesquiterpenkörpern. Aus früheren Untersuchungen (**13**) über das ostindische Santelholzöl aus Santalum album folgte, daß darin über 90% an Sesquiterpenalkohol und Aldehyd, Santalol und Santalal $C_{15}H_{26}O$ oder $C_{15}H_{24}O$ enthalten sind, außerdem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$, Santalen, ferner Santalensäure $C_{13}H_{19}O_2$, Ester und Ketone. Vom Santalol, $C_{15}H_{24}O$, konnte SEMMLER (**14**) zwei Isomere: α- und β-Santalol genauer charakterisieren. α-Santalol ist ein einfach ungesättigter primärer tricyclischer Alkohol, β-Santalol ein

---

1) SCHIMMEL, Bericht April 1913. — **2**) H. RAMSAY, Ztsch. Krystallograph., *46*, 281 (1909). — **3**) A. F. ODELL, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 755 (1911); *34*, 824 (1912). — **4**) H. E. BURGESS u. TH. H. PAGE, Journ. Chem. Soc., *85*, 414 (1904). — **5**) F. W. SEMMLER u. J. ROSENBERG, Ber. chem. Ges., *46*, 768 (1913). — **6**) R. SCHMIDT u. K. WEILINGER, Ebenda, *39*, 652 (1906). — **7**) v. SODEN u. W. ROJAHN, Chem. Zentr. (1900), II, 97. SCHREINER u. KREMERS, Ebenda (1902), I, 41. — **8**) F. W. SEMMLER u. A. BECKER, Ber. chem. Ges., *46*, 1814 (1913). — **9**) BROOKS, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 430 (1916). — **10**) E. FROMM u. H. FLUCK, Lieb. Ann., *405*, 181 (1914). — **11**) R. F. BACON, The Philipp. Journ. Sci., *5*, A, p. 257 (1910). — **12**) Vgl. Übersicht bei P. SIEDLER, Verhandl. Naturf.-Ges. (1904), II, *1*, 197. K. BODE, Apoth.-Ztg., *24*, 17 (1909). SCHIMMEL, Bericht Okt. 1910. — **13**) H. v. SODEN u. FR. MÜLLER, Chem. Zentr. (1899), I, 1082, v. SODEN, Arch. Pharm., *238*, 353 (1900). M. GUERBET, Bull. Soc. Chim. (3), *23*, 540 (1900); Compt. rend., *130*, 324 u. 417. CHAPMAN u. BURGESS, Chem. News, *74*, 95 (1896); Proc. Chem. Soc., *16*, 204 (1900). — **14**) FR. W. SEMMLER u. K. BODE, Ber. chem. Ges., *40*, 1124 (1907). SEMMLER, Ebenda, *43*, 1893 (1910). PAOLINI u. DIVIZIA, Acc. Linc. (5), *23*, II, 226 (1914).

primärer zweifach ungesättigter bicyclischer isomerer Alkohol. α-Santalol läßt sich durch Invertierung in das bicyclische β-Santalol überführen, unter Ringsprengung und Schaffung einer Doppelbindung, analog wie beim Übergang von Tanaceton in Carvotanaceton.

```
                     /CH2\        /CH\
                    /     \      /  |  \
               H2C          C(CH3)  |   CH2
α-Santalol      |             |   CH2   |
               H·C   CH3·C ———————+——— CH
                ||          \     |   /
          H3C·C·CH2OH        \   CH  /
```

Santalol bildet 96% des Santelholzöles (1).

Die beiden Kohlenwasserstoffe α- und β-Santalen stehen nach SEMMLER (2) zu den Isomeren des Santalols in nächster verwandtschaftlicher Beziehung; α-Santalen ist einfach ungesättigt tricyclisch, β-Santalen zweifach ungesättigt bicyclisch.

Sowohl aus α-Santalen als aus α-Santalol erhält man (3) den tricyclischen Aldehyd Eksantalal $C_{12}H_{18}O$ und Eksantalsäure $C_{12}H_{18}O_2$ durch Oxydation.

```
                     /CH2\        /CH\
                    /     \      /  |  \
                CH2         C(CH3)  |   CH2
Eksantalsäure    |            |   CH2   |
                 |   CH3·C ———————+——— CH
                COOH        \     |   /
                             \   CH  /
```

Im Vorlaufe des ostindischen Santelholzöles finden sich u. a. noch Santen C_9H_{14}, ein Keton $C_{10}H_{16}O$, nicht identisch mit Jasmon, „Santalon“; sodann Teresantalsäure $C_{10}H_{14}O_2$ und deren Ester, endlich Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$. Die Teresantalsäure, von der nur 0,5% im Öl vorhanden ist, stellt nach SEMMLER und BARTELT (4) ein tricyclisches gesättigtes System dar. Die Säure schmilzt bei 157°, ist linksdrehend. Durch Reduktion liefert sie Teresantalol $C_{10}H_{16}O$, aus dessen Chlorid Teresantan $C_{10}H_{16}$. Teresantalol kommt auch im Santelholzöl vor (5).

Teresantalsäure spaltet CO_2 ab durch Einwirkung von Schwefelsäure und liefert α-Santen (6). Verseifung des Formiats führt zu π-Norborneol

```
           /CH2·CHOH\
          /    H     \
C9H16O  CH ——— C<     >C·CH3,
          \    CH3   /
           \CH2 · CH2/
```

ein vollständiges Analogon des Borneols, welchem auch ein π-Norcampher als Keton entspricht. Letzterer ist im Santelholzöl nachgewiesen (Santenon). Weiter gelang es SEMMLER (7), von der Noreksantalsäure aus, also aus der α-Santalolreihe, zur Teresantalsäure zu kommen, und so die tricyclische Natur des α-Santalols zu beweisen:

---

1) H. LÖHR, Chem.-Ztg., *31*, 1040 (1907). H. HAENSEL, Bericht April bis Sept. 1909. — 2) F. W. SEMMLER, Ber. chem. Ges., *40*, 3321 (1907); *43*, 445 (1910). — 3) SEMMLER, Ebenda, *41*, 1488 (1908); *42*, 584 (1909); *43*, 1722 (1910). — 4) SEMMLER u. K. BARTELT, Ebenda, *40*, 3101, 4465 (1907). RUPE u. TOMI, Ebenda, *49*, 2563 (1916). — 5) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1910, April 1911. — 6) F. MÜLLER, Arch. Pharm., *238*, 380 (1900). — 7) SEMMLER u. B. ZAAR, Ber. chem. Ges., *43*, 1890 (1910).

```
                 CH2           CH                                   CH
               /     \       /    \                               /    \
Norek-     COOH    C(CH3)  |    CH2   → Tere-       COOH·C(CH3)  |    CH2
santal-              |    CH2   |      santalsäure        |     CH2   |
säure         CH3·C ——————|—————CH     (Camphen-     CH3·C ——————|—————CH
                     \    |    /        typus)              \    |    /
                        CH                                     CH

                                                                CH
            CH                                            /     |     \
          /  |  \                                   H2C         |         CH2
   CH3·C     |    CH2                                    H3C·C·COOH
Santen  ‖   CH2    |         Teresantalsäure
   CH3·C     |    CH2        (Camphertypus)         HC ————————|———————— CH
          \  |  /                                        \      |      /
            CH                                               C·CH3
```

Das Santen C_9H_{14} wurde gleichfalls durch SEMMLER und BARTELT (**1**) aufgeklärt. Es handelt sich um einen bicyclischen einfach ungesättigten Kohlenwasserstoff, dessen Aufbau als jener des Norcamphens anzusehen ist. Santen ist auch im Vorlauf des sibirischen Fichtennadelöls durch ASCHAN (**2**) aufgefunden worden, auch vom deutschen Edeltannen- und Fichtennadelöl bekannt. Es liefert bei der Oxydation durch Permanganat ein Glykol $C_9H_{16}O_2$, F 193°, welches zur Identifizierung des Santens gut geeignet ist.

Guajol ist anscheinend ein verbreiteter Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, zuerst im Holze des Guajacum officinale konstatiert (**3**), auch in Guajacum sanctum und Bulnesia Sarmienti Lor., soll identisch sein mit Champacol aus dem Holz der Michelia Champaca. Im australischen Callitrisholz mit einem carvacrolartigen Phenol Callitrol (**4**); aus einem (Coniferen?) Holz von Neuguinea (**5**). Im kretischen Ladanum (Cistus) Harz Ladaniol, $C_{17}H_{30}O$, vielleicht identisch mit Guajol (**6**). Im Holz („Aloeholz“) von Gonystylus Miquelianus Teijsm. u. B., das Gonystylol von derselben Zusammensetzung aber entgegengesetzter Drehung wie Guajol (**7**). Das in Guajacum außer Guajol angegebene Guajen ist ein Gemisch von Sesquiterpenen (**8**). Guajol vielleicht auch in Meum athamanticum (**9**). Guajol ist linksdrehend, ein fester Stoff von F 91°; es scheint sich um einen tertiären bicyclischen Alkohol mit einer Doppelbindung zu handeln (**10**). Gibt mit wasserentziehenden Mitteln wie P_2O_5, $ZnCl_2$, lebhafte Blaufärbung.

Eucalyptusterpene. Auch hier sind zwei feste Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{26}O$ namhaft zu machen. Das Eudesmol durch BAKER und SMITH (**11**) für das Öl aus den Blättern australischer Eucalyptus-Arten, besonders Eu. macrorrhyncha, angegeben, bildet Nadeln von F 80°. Die erwähnten Autoren hielten es für ein Zwischenprodukt bei der Bildung des Cineols in den Blättern.

---

1) SEMMLER u. K. BARTELT, Ber. chem. Ges., *40*, 4844 (1907); *41*, 125, 385, 866 (1908). KOMPPA u. HINTIKKA, Chem. Zentr., 1917, I, 406; Bull. Soc. Chim. (4), *21*, 13 (1917). — **2**) O. ASCHAN, Ber. chem. Ges., *40*, 4918 (1907). — **3**) WALLACH u. TUTTLE, Lieb. Ann., *279*, 391 (1894). SCHIMMEL, Bericht 1892 u. 1893. GADAMER u. AMENOMIYA, Arch. Pharm., *241*, 22 (1903). — **4**) H. G. SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind., *30*, 1353 (1912). — **5**) P. A. EIJKEN, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *25*, 40 (1906). — **6**) E. J. EMMANUEL, Arch. Pharm., *250*, 111 (1912). — **7**) EIJKEN, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *25*, 44 (1906). W. G. BOORSMA, Bull. Dépt. Agr. Ind. Néerl., *7*, 1 (1907). — **8**) H.-HAENSEL, Bericht April bis Sept. 1908. — **9**) SCHIMMEL, Bericht April 1913. — **10**) A. GANDURIN, Ber. chem. Ges., *41*, 4359 (1908); *42*, 1423 (1909). F. W. SEMMLER u. E. W. MAYER, Ebenda, *45*, 1384 (1912). — **11**) BAKER u. SMITH, Chem. Zentr. (1900), I, 907; (1901), I, 1007.

Eudesmol nachgewiesen bei Eu. virgata, taeniola, Spur bei coccifera (**1**); Eu. campanulata (**2**), in kleiner Menge. Nach SEMMLER ist Eudesmol ein bicyclischer Alkohol $C_{15}H_{26}O$ mit einer Doppelbildung (**3**). Durch Wasserabspaltung liefert er Eudesmen $C_{15}H_{25}$. Eucalyptus globulus lieferte einen differenten Alkohol, Globulol $C_{15}H_{26}O$ (**4**). Nach SMITH (**5**) enthält Eu. aggregata den Amylester einer Säure $C_{13}H_{17}(COOH)$ (?), Eudesmiasäure.

Aromadendren nach SMITH (**6**) ein Sesquiterpen Kp. 260—265° aus Eucalyptusölen; wurde auch aus Pinus Lambertiana gewonnen (**7**). Eucalyptus hemiphloia soll einen Aldehyd $C_9H_{12}O$ Aromadendral enthalten, welcher vielleicht zum Cineol in Beziehung steht. Nach BAKER und SMITH (**8**) handelt es sich nicht um Cuminaldehyd (vgl. S. 617), sondern um einen neuen Stoff; auch aus Eu. salubris.

Piperiton, nach SMITH (**9**) in Eu. piperita, in Eu. Andrewsii und campanulata (**10**), etwas in Eu. Risdonii und delegatensis, virgata und taeniola, spurenweise bei Eu. coccifera (**11**). Viel Sesquiterpen, welches jedoch nicht näher bekannt ist, enthält das Öl der Melaleuca pauciflora (**12**). Melaleuca hypericifolia enthält Eucalyptol (**13**). Sesquiterpen aus Leptospermum sp. (**14**).

Sesquiterpene des Gurjunbalsams von verschiedenen ostindischen Dipterocarpus-Arten. Durch DEUSSEN (**15**) wurde zuerst nachgewiesen, daß hier Sesquiterpene bi- und tricyclischer Natur vorliegen, von denen α- und β-Gurjunen Kp. 119° und 123° unterschieden sind. Nach SEMMLER (**16**) liegen zwei tricyclische Sesquiterpene vor, eines linksdrehend, etwa $^2/_3$ des Öles bildend, das andere vom Cedrentypus, rechtsdrehend; ein bicyclisches Terpen ergab sich nicht. Die Reaktion nach TURNER: Violettfärbung nach Schichtung des in Eisessig gelösten Balsams unter Zusatz von $NaNO_2$ auf konzentrierte H_2SO_4, kommt nur dem linksdrehenden Gurjunen zu. Beim Erhitzen von α-Gurjunen entstehen intensiv blaugefärbte Verbindungen. Wahrscheinlich ist die blaue Färbung vieler ätherischer Öle (GLADSTONES „Azulen") auf analoge Oxydationen und Kondensationen von Sesquiterpenen zurückzuführen (**17**). — Im Balaoharz aus Dipterocarpus vernicifluus Bl. und grandiflorus Sesquiterpen mit wahrscheinlich zwei Doppelbindungen (**18**). Sesquiterpen aus Dryobalanops aromatica (**19**).

---

1) R. T. BAKER u. H. G. SMITH, Proc. Roy. Soc. Tasman., April 1913, p. 139. — **2**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1912. BAKER u. SMITH, Journ. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, *45*, 267 (1913). — **3**) F. W. SEMMLER u. E. TOBIAS, Ber. chem. Ges., *46*, 2026 (1913). SEMMLER u. F. RISSE, Ebenda, p. 2303. — **4**) BURKE u. SCALIONE, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 206 (1915). — **5**) H. G. SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind., *26*, 851 (1907). — **6**) Derselbe, Chem. News, *85*, 3 (1902). SCHIMMEL, Bericht Okt. 1901. — **7**) SCHIMMEL, Bericht April 1913. — **8**) BAKER u. SMITH, Chem. Zentr., 1905, II, 1343. SCHIMMEL, Bericht 1903. — **9**) H. G. SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind., *26*, 851 (1907). — **10**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1912. BAKER u. SMITH, Journ. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, *45*, 267 (1913). — **11**) R. T. BAKER u. H. G. SMITH, Proc. Roy. Soc. Tasmania, April 1913, p. 139. — **12**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1912. BAKER u. SMITH, Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, *45*, 365 (1913). — **13**) SCHIMMEL, Geschäftsbericht Okt. 1915. — **14**) R. T. BAKER u. SMITH, Proc. Roy. Soc. N.S.-Wales, Dez. 1905. — **15**) E. DEUSSEN, Lieb. Ann., *374*, 105 (1910). DEUSSEN u. H. PHILIPP, Chem.-Ztg., *34*, 921 (1910). — **16**) F. W. SEMMLER u. SPORNITZ, Ber. chem. Ges., *47*, 1029 (1914). SEMMLER u. JAKUBOWICZ, Ebenda, p. 1141, 2252. — **17**) z. B. in Achillea-Öl: A. SIEVERS, Pharm. Rev., *25*, 212 (1907), Anthemis nobilis u. a. — **18**) R. F. BACON, The Philipp. Journ. Sci., *4*, 93 (1909). — **19**) SCHIMMEL. Bericht April 1913.

Selinen, ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ aus dem Öl der Früchte von Apium graveolens, nach SEMMLER (**1**) bicyclisch, mit zwei Doppelbindungen, ist nicht einheitlich, sondern besteht zum größeren Teil aus semicyclischem Pseudo-(β)-Selinen und aus wenig Ortho- oder α-Silenen. Das erstere läßt sich über die Dihydrochloridverbindung in Ortho-Silenen überführen; als Konstitutionsformeln wurden gegeben:

Pseudo-Selinen:

```
                     C<CH3
                     |  CH2
            CH2   CH
       H2C/   \  /  \CH2
          |    CH    |
          |    CH    |
  (CH3)HC\   /  \   /CH2
            CH2   C
                  ||
                  CH2
```

Ortho-Selinen:

```
                     C<CH3
                     |  CH2
            CH2   CH
       H2C/   \  /  \CH2
          |    CH    |
          |    CH    |
  CH3·HC \   /  \  //CH
            CH2   C
                  |
                  CH3
```

Selinen leitet sich also von einem Hydronaphtalin ab.

Aus dem Vetiveröl von Vetiveria zizanoides Stapf (= Andropogon muricatus Retz.) wurde ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ Kp. 135°, Vetiven und der zugehörige Alkohol $C_{15}H_{26}O$: Vetivenol angegeben (**2**). Nach SEMMLER (**3**) findet sich im Réunionöl ein Gemisch von bi- und tricyclischem Vetivenol $C_{15}H_{24}O$ und bi- und tricyclisches Vetiven; das in Deutschland destillierte Öl enthielt ferner den Vetivensäureester des tricyclischen Vetivenols. — Im Java-Citronellöl konstatierten SEMMLER und SPORNITZ (**4**) einen tertiären Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ mit zwei konjugierten Doppelbindungen, der sich leicht invertieren läßt; ferner ein Terpen $C_{15}H_{24}$: Sesquicitronellen Kp. 138—140°, mit zwei konjugierten Doppelbindungen, welches ein aliphatisches Sesquiterpen ist und anscheinend das zum Ocimen homologe Sesquiterpen darstellt. Mit konzentrierter Ameisensäure läßt sich der Ringschluß unter Wasseraustritt erzielen. Sesquiterpen aus Elionurus tripsacoides H. B. K. (**5**).

Aus dem Öl im Rhizom von Acorus Calamus stellte SEMMLER (**6**) ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ dar: Calamen, in dem ein gesättigter Naphtalinring mit zwei Doppelbindungen anzunehmen ist; ferner einen Alkohol $C_{15}H_{24}O$: Calamenenol.

Bisabolen $C_{15}H_{24}$, aus der Bisabol-Myrrhe von Commiphora erythraea Engl. (**7**); auch im Campheröl (**8**), Citronenöl (**9**), Limettöl (**10**) und im Öl aus Cardamomum-Wurzel (**11**). Bisabolen ist optisch inaktiv, siedet bei 261—262°. Heerabolen aus Heerabol-Myrrhe $C_{15}H_{24}$ (**12**).

Das Farnesol, ein Sesquiterpenalkohol, $C_{15}H_{26}O$, Kp. 160°, optisch inaktiv, von maiglöckchen- oder lindenblütenartigem Geruch, ist in vielen Blüten als Duftstoff verbreitet, aber auch sonst in Secreten anzutreffen: in den Blüten von Tilia, Robinia und Acacia Farnesiana (**13**); in Rosenblüten (**14**)

---

1) F. W. SEMMLER u. F. RISSE, Ber. chem. Ges., *45*, 3301 (1912); Ebenda, p. 3725; *46*, 599 (1913). — **2**) P. GENVRESSE u. LANGLOIS, Compt. rend., *135*, 1059 (1902). — **3**) SEMMLER, RISSE u. SCHRÖTER, Ber. chem. Ges., *45*, 2347 (1912). — **4**) SEMMLER u. SPORNITZ, Ebenda, *46*. 4025 (1913). — **5**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1913. — **6**) F. W. SEMMLER u. K. E. SPORNITZ, Ber. chem. Ges., *46*, 3700 (1913). H. THOMS u. R. BECKSTROEM, Ebenda, p. 3946. — **7**) TUCHOLKA, Arch. Pharm., *235*, 292 (1897). — **8**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1909. — **9**) E. GILDEMEISTER u. W. MÜLLER, Wallach-Festschrift (1909), p. 439. — **10**) H. HAENSEL, Bericht Okt. 1909 bis März 1910. — **11**) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1911. — **12**) O. v. FRIEDRICHS, Arch. Pharm., *245*, 427. — **13**) HAARMANN u. REIMER, Chem. Zentr., 1904, I, 975 u. 1507. — **14**) H. v. SODEN u. W. TREFF, Ber. chem. Ges., *37*, 1095 (1904).

zu 0,12% aus dem Öl der Samen von Hibiscus Abelmoschus L. („Moschuskörner"); im Cananga odorata-Blütenöl aus Java zu 0,3%, im Palmarosaöl aus Cymbopogon Martini Stapf, auch im Perubalsam- und Tolubalsamöl (1); frei und als Ester zu 0,2—0,3% in Citronellgrasöl aus Ceylon (2); im Neroliöl (3). Die Chemie dieses Stoffes ist von KERSCHBAUM (4) dahin aufgeklärt worden, daß es sich um einen primären olefinischen Alkohol mit drei Doppelbindungen handelt, der sich vom Geraniol ableitet. Als Konstitutionsformel des Farnesols ist das nachstehende Schema bewiesen:

$$CH_3 \cdot C \lessdot \begin{matrix} CH \cdot CH_2OH \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!\diagup CH:C \lessdot \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} \cdot CH_2 \diagup CH:C \lessdot \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Orangeblüten enthalten einen ähnlichen acyclischen Alkohol, Nerolidol $C_{15}H_{26}O$, welcher rechtsdrehend ist (5).

Die weiter folgenden Sesquiterpenkörper betreffen nur lokal aufgefundene wenig bekannte Stoffe: Coniferae: Sesquiterpene aus Cedrus Deodara (6). Libocedren, 6—7% des Nadelöls von Libocedrus decurrens, bisher mit keinem anderen Sesquiterpen identifiziert (7). Cryptomeren aus Cryptomeria japonica (8). Piperaceae: In den Maticoblättern von Piper angustifolium Rz. et Pav. Maticocampher, Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ (9). Sesquiterpenalkohol in Piper camphoriferum, Sesquiterpen in Pip. acutifolium und dessen var. subverbascifolium (10). Myricaceae: Sesquiterpen aus Myrica Gale (11). Betulaceae: Aus den Knospen von Betula lenta L. ein Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{23}(OH)$: Betulol 73,2% Gesamtbetulol, davon 29,6% als Ester (Acetat, Formiat) (12). Betulol ist linksdrehend, $Kp._{743}$ 284—288°. Betulol $C_{15}H_{24}O$ gehört nach SEMMLER zur Gruppe der bicyclischen Sesquiterpenalkohole (13). Urticaceae: Cannaben $C_{15}H_{24}$ nach VALENTE, VIGNOLO u. a. (14), ein im ätherischen Hanföl enthaltenes Sesquiterpen. Lauraceen: Sesquiterpenalkohol Kp. 260°: Caparrapiol, Hauptbestandteil des Öles der Nectandra Caparrapi (15). Im Öl der Rinde von Ocotea usambarensis Engl. 10% Sesquiterpen (16). Sesquiterpen der Blätter von Laurus nobilis (17). Cinnamomum Camphora: im hochsiedenden Anteile des Campheröles fand SEMMLER (18) ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ von $Kp._8$ 129—133° in geringer Menge: Sesquicamphen und Sesquicamphenol $C_{15}H_{26}O$, scheinbar zu den hydrierten Naphtalinen (Cadinenreihe?) gehörend. Anonaceae: Sesquiterpenalkohol aus Monodora grandiflora (19). Hamamelidaceae: Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, im ätherischen Öl aus Hamamelis virginiana (20). Sesquiterpen aus dem Öl der Frucht von Pittosporum undulatum: bicyclisch mit zwei Doppelbindungen: POWER

1) F. ELZE, Chem.-Ztg., *34*, 857 (1910). — 2) ELZE, Ebenda, *37*, 1422 (1913). Sesquiterpenalkohol von Cymbopogon sennaarensis: ROBERTS, Journ. Chem. Soc., *107*, 1465 (1915). — 3) SCHIMMEL, Bericht April 1914. — 4) M. KERSCHBAUM, Ber. chem. Ges., *46*, 1732 (1913). C. HARRIES u. R. HAARMANN, Ebenda, p. 1737. — 5) HESSE u. ZEITSCHEL, Journ. prakt. Chem., *66*, 503 (1902). — 6) ROBERTS, Journ. Chem. Soc., *109*, 791 (1916). — 7) SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 22 (1916). — 8) UCHIDA, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 687 (1916). — 9) H. THOMS, Verhandl. Naturf. Ges., 1904, II, *1*, 180. — 10) H. THOMS, Arch. Pharm., *247*, 591 (1909). — 11) S. PICKLES, Journ. Chem. Soc., *99*, 1764 (1911). — 12) H. v. SODEN u. FR. ELZE, Ber. chem. Ges., *38*, 1636 (1905). H. HAENSEL, Bericht April bis Sept. 1909. — 13) SEMMLER, Ber. chem. Ges., *51*, 417 (1918). — 14) L. VALENTE, Gazz. chim. ital., *10*, 479 (1880). G. VIGNOLO, Ebenda, *25*, 110 (1895); Chem. Zentr. (1894), I, 1157. WOOD, SPIVEY u. EASTERFIELD, Chem. News, *73*, 207 (1896). — 15) F. J. TAPIA, Bull. Soc. Chim. (3), *19*, 638 (1898). — 16) R. SCHMIDT u. K. WEILINGER, Ber. chem. Ges., *39*, 652 (1906). — 17) H. THOMS u. B. MOLLE, Arch. Pharm., *242*, 161 (1904). — 18) F. W. SEMMLER u. IR. ROSENBERG, Ber. chem. Ges., *46*, 768 (1913). — 19) R. LEIMBACH, Wallach-Festschrift (1909), p. 502. 20) H. A. D. JOWETT u. F. L. PYMAN, Pharm. Journ. (4), *37*, 129 (1913).

und TUTIN (1). Leguminosae: in dem afrikanischen Copaivabalsam (Copaifera sp., Mannii Baill. ?) nach SEMMLER (2) ein rechtsdrehendes Sesquiterpen, Copaen $C_{15}H_{24}$ als Hauptbestandteil des Vorlaufes; dasselbe geht über das Dichlorhydrat leicht in l-Cadinen über. Es ist ein tricyclisches Terpen mit einer Doppelbindung; Cadinen ist bicyclisch.

```
              CH(CH3)2                                   CH(CH3)2
                 C      CH                                  C       CH2
                                                                CH
           HC        CH      CH2                      HC                 CH2
Copaen                                      Cadinen
           H2C       CH      C · CH3              H2C                 C · CH3
                                                               CH
                 CH     CH2                                 CH      CH
                 CH3                                        CH3
```

Sesquiterpenalkohol und zwei Sesquiterpene im Copaivabalsam von Surinam (3). Ähnliche Stoffe vielleicht im Wopaholz von Eperua falcata Aubl. (4). Das Peruviol $C_{15}H_{26}O$, aus Perubalsamöl, dürfte mit Nerolidol identisch sein (5). Rutaceae: Sesquiterpen aus der Wurzelrinde von Fagara xanthoxyloides Lam. (6). Sesquiterpen Evoden im ätherischen Öl von Xanthoxylum Aubertia Cord., $C_{15}H_{24}$, zu 20—30%, monocyclischer Natur, wie Limen, Zingiberen und Carlinen (7). Galipen und Galipenalkohol sind die Hauptbestandteile des Öles aus der Rinde von Cusparia trifoliata (8). — Das Öl der Rinde von Croton Eluteria Benn. enthält nach THOMS (9) viel Sesquiterpen, Kp. 260°, und Sesquiterpenalkohol, Kp. 280—290°. Elemol, monocyclischer Alkohol $C_{15}H_{26}O$, im Manila-Elemiöl nach SEMMLER (10). — Amyrol ist nach SODEN (11) wahrscheinlich ein Gemisch zweier Terpenalkohole $C_{15}H_{25}OH$ und $C_{15}H_{23}OH$ im Öl von Amyris balsamifera L. („westindisches Santelholzöl"). — Aralien $C_{15}H_{24}$, Kp. 270°, schwach linksdrehend, neben etwas Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ aus Aralia nudicaulis (12). — Im Rhizom von Imperatoria Ostruthium ein Sesquiterpen und ein Alkohol, wahrscheinlich $C_{10}H_{19}(OH)$ (13). Öl der Früchte von Daucus Carota: 35% Sesquiterpen; ein fester Alkohol, Daucol $C_{15}H_{26}O_2$, farblose Nadeln, F 115—116°, sublimierbar (14). Im Galbanumöl (Ferula galbaniflua Boiss. u. Buhse, Fer. rubricaulis Boiss.) ein Sesquiterpenalkohol, Cadinol: SEMMLER (15); ein tertiärer Alkohol $C_{15}H_{26}O$, der leicht Wasser abspaltet und einen mit Cadinen nahe verwandten Kohlenwasserstoff dabei liefert, dessen Dihydrochlorid mit jenem des Cadinens identisch ist. — Aus den Blättern von Ledum palustre ein Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$:

1) FR. B. POWER u. FR. TUTIN, Journ. Chem. Soc., *89*, 1083 (1896). — 2) F. W. SEMMLER u. H. STENZEL, Ber. chem. Ges., *47*, 2555 (1914). SCHIMMEL, Bericht April 1914. RIEDEL, Bericht (1914), p. 27. — 3) L. VAN ITALLIE u. C. H. NIEUWLAND, Pharm. Weekbl., *43*, 389 (1906); Arch. Pharm., *242*, 539 (1904); *244*, 161 (1906). — 4) J. TARBOURIECH, Bull. Sci. Pharm., *13*, 86 (1906). — 5) SCHIMMEL, Bericht April 1914. — 6) H. PRIESS, Ber. pharm. Ges., *21*, 227 (1911). H. THOMS, Ber. chem. Ges., *44*, 3325 (1911). — 7) SEMMLER u. E. SCHOSSBERGER, Ebenda, p. 2885. — 8) H. BECKURTS u. J. TROEGER, Arch. Pharm., *226*, 392, 401 (1897); *235*, 634 (1898). — 9) H. THOMS, Chem.-Ztg., *23*, Nr. 79 (1899). — 10) SEMMLER, Ber. chem. Ges., *49*, 794 u. 1286 (1916). CLOVER, Amer. Chem. Journ., *39*, 613 (1908). — 11) H. v. SODEN u. W. ROJAHN, Chem. Zentr. (1900), II, 1274. v. SODEN, Ebenda, I, 858. — 12) W. C. ALPERS, Chem. Zentr., 1899, II, 623. — 13) F. LANGE, Arb. Pharm. Inst. Berlin, *8*, 98 (1911). — 14) E. RICHTER, Arch. Pharm., *247*, 391 (1909). — 15) SEMMLER u. K. G. JONAS, Ber. chem. Ges., *47*, 2068 (1914).

Ledumcampher, Ledol, F 105°, schwach rechtsdrehend; tertiärer Alkohol, der beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und beim Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4 Leden $C_{15}H_{24}$ liefert (1). — Im Patschuliöl nach DE JONG (2) ein Sesquiterpen, $Kp._{740}$ 260—263°: Dilemen. Nach WALLACH und GADAMER (3) ist im ätherischen Öl von Pogostemon Patchouli ein tertiärer Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{25}(OH)$ zugegen, fest, F 56°, der durch Wasserabspaltung leicht den Kohlenwasserstoff Patchoulen liefert. — Im Öl von Vitex Agnus castus ein Sesquiterpen, wahrscheinlich auch ein Sesquiterpenalkohol (4). Im spanischen Verbenaöl 40—45% Sesquiterpen (5). — Kessylalkohol, ein als Essigsäureester im japanischen Valerianaöl vorkommender Sesquiterpenalkohol (6). Linksdrehendes Sesquiterpen aus Valeriana celtica (7). — Atractylol $C_{15}H_{26}O$, Krystalle von F 59°, ein optisch inaktiver tertiärer Sesquiterpenalkohol aus der Wurzel von Atractylis ovata Thun. zu 5—10% des Öles (8). Gibt mit $KHSO_4$ erhitzt das Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, Atractylen. Nach SEMMLER (9) enthält auch die Wurzel von Carlina acaulis Sesquiterpen: 12% des Öles, Carlinen, Kp. 139—141°, $C_{15}H_{24}$. Spilanthen, nach GERBER (10), $C_{15}H_{30}$, aus Spilanthes oleracea, Kp. 220—225°. Das von anderer Seite angegebene „Spilanthol", ein Stoff ungewisser Zugehörigkeit, ist nach TUNMANN (11) in den Secretbehältern lokalisiert. ?Sesquiterpenhydrat aus dem ätherischen Öl von Helichrysum saxatile (12). — Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, F 105°, aus dem Maoliharz (unbekannter Abstammung): Maolialkohol (13). Aus „Santelholzöl von Guyana", ein tertiärer Alkohol: Maroniol (14). — Vielleicht gehört auch das von LUNGE und STEINKAULER (15) aus den Nadeln von Sequoia gigantea angegebene Sequoien $C_{13}H_{10}$ (?) zu den Sesquiterpenen. — Terpen $C_{11}H_{20}$ (?). Hauptbestandteil des Öls aus der Lauracee Ravensara aromatica J. F. Gmel. (16).

Ketone: Aus dem Öl von Pinus Pumilio gewannen E. BÖCKER und HAHN (17) außer einem Aldehyd $C_{15}H_{26}O$ ein Keton $C_{15}H_{24}O$, linksdrehend, mit zwei Äthylenverbindungen; ein weiteres Keton, Pumilon $C_8H_{14}O$, bedingt den eigenartigen Geruch des Latschenkiefernöles; es ist linksdrehend und hat eine Doppelbindung. Doremon $C_{15}H_{26}O$, nach SEMMLER (18) ein olefinisches Sesquiterpenketon aus dem ätherischen Ammoniakgummiöl von Dorema Ammoniacum, gleichzeitig mit dem olefinischen Sesquiterpenalkohol Doremol als Acetylester vorkommend, und einem hydrierten monocyclischen Sesquiterpen Ferulen $C_{15}H_{26}$.

Säuren und Lactone. Hier sind nur einige von SEMMLER (19) aus dem ätherischen Öl der Wurzel von Saussurea Lappa (Decs.) Clarke aus

---

1) E. HJELT u. COLLAN, Ber. chem. Ges., *15*, 2500 (1882); *28*, 3087 (1896). RIZZA, Ebenda, *16*, 2311 (1883); *20*, 562 (1887). — 2) A. W. K. DE JONG, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *24*, 309 (1905). v. SODEN u. ROJAHN, Ber. chem. Ges., *37*, 3353 (1904). — 3) WALLACH u. TUTTLE, Lieb. Ann., *279*, 391 (1894). GADAMER u. AMENOMIYA, Arch. Pharm., *241*, 22 (1903). — 4) H. HAENSEL, Bericht Okt. 1908 bis März 1909. — 5) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1913. — 6) BERTRAM u. GILDEMEISTER, Arch. Pharm., *228*, 483 (1890). — 7) H. HAENSEL, Bericht April bis Sept. 1909. — 8) GADAMER u. AMENOMIYA, l. c. — 9) SEMMLER, Chem.-Ztg. (1889), p. 1185. GADAMER, l. c. — 10) EM. GERBER, Arch. Pharm., *241*, 270 (1903). — 11) O. TUNMANN, Apoth.-Ztg. (1908), p. 105. — 12) FRANCESCONI u. SERNAGIOTTO, Gazz. chim. ital., *44*, II, 419 (1914). — 13) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1908. — 14) SCHIMMEL, Bericht Okt. 1911. — 15) G. LUNGE u. TH. STEINKAULER, Ber. chem. Ges., *13*, 1656 (1880); *14*, 2202 (1881). — 16) FERRAUD u. BONNAFOUS, Bull. Sci. Pharm., *20*, 403 (1913). — 17) E. BÖCKER u. A. HAHN, Journ. prakt. Chem., *83*, 489 (1911). — 18) SEMMLER, JONAS u. ROENISCH, Ber. chem. Ges., *50*, 1823 (1917). — 19) F. W. SEMMLER u. J. FELDSTEIN, Ebenda, *47*, 2433 u. 2687 (1914).

Kaschmir („Costuswurzelöl" des Handels) isolierte Stoffe zu nennen. Costussäure $C_{15}H_{22}O_2$, eine bicyclische Terpensäure mit zwei Doppelbindungen; Costuslacton $C_{15}H_{20}O_2$, bicyclisch, zweifach ungesättigt, wie die Säure rechtsdrehend; Dihydrocostuslacton $C_{15}H_{22}O_2$ mit einer Doppelbindung. Costussäure steht mit beiden Lactonen in genetischer Beziehung. Reduktion von Costussäuremethylester ergab einen Alkohol $C_{15}H_{24}O$, der wahrscheinlich mit dem im Costusöl vorkommenden Costol, einem zweifach ungesättigten bicyclischen Sesquiterpenalkohol, identisch ist. Costol etwa 7% des Öls, Costussäure 14%, Lacton 11%. Reichlich vorhanden ist noch ein Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{28}$ mit offener Kette und vier Doppelbindungen, Aplotaxen, der erste beobachtete Fall dieser Art.. Außerdem α- und β-Costen $C_{15}H_{24}$, je 6%, ersteres bicyclisch, das zweite monocyclisch. Alantolacton (S. 580), welches gleichfalls die Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_2$ hat, wird wahrscheinlich in dieser Gruppe seinen Platz finden müssen.

Oxyde. Hierher gehört wohl das bereits erwähnte Calameon der Kalmuswurzel, $C_{15}H_{26}O_2$.

C. Diterpene und Polyterpene.

Die Erforschung der Diterpene $C_{20}H_{32}$ steht erst ganz im Beginne.

Semmler (1) gelang es, aus dem hochsiedenden Anteil des Campheröls zwei solche Stoffe zu isolieren, die er als α- und β-Camphoren beschrieb. α-Camphoren ist monocyclisch, β-Camphoren gehört zu den bicyclischen Terpenkohlenwasserstoffen. α-Camphoren läßt sich aus Myrcen durch mehrstündiges Erhitzen auf 250° synthetisch darstellen (2). Da Myrcen selbst der Totalsynthese zugänglich ist, so gehört das erwähnte Diterpen gleichfalls zu den in der Terpensynthese erreichbaren Produkten. Gleichzeitig eignet sich diese Reaktion zum Nachweise von Myrcen, wenn man das Tetrachlorid von α-Camphoren darstellt. Künstlich ließen sich auch Diterpene aus Phellandrenen, Pinen, Nopinen und Limonen darstellen. — Nach Smith (3) handelt es sich im Phyllocladen aus der Conifere Phyllocladus rhomboidalis um ein weiteres Diterpen $C_{20}H_{32}$. Ein natürliches Diterpenoxyd $C_{20}H_{34}O$ stellte Spornitz (4) aus dem Java-Citronellgrasöl dar. Das Dicitronelloxyd ist bicyclisch und hat zwei endständige Doppelbindungen.

Das Amyrin, die krystallinische Substanz, welche nach Auswaschen von Elemiharz mit Alkohol zurückbleibt, besteht nach Vesterberg (5) aus einem Gemenge zweier isomerer Triterpenalkohole $C_{30}H_{49}(OH)$; man kann das α- und β-Amyrin durch ihre Acetylester trennen. α-Amyrin, die überwiegende Verbindung, hat F 181°; β-Amyrin F 193° und ist in Alkohol schwerer löslich. Beide Amyrine sind rechtsdrehend; sie geben die Liebermannsche Cholestolprobe; bei der Oxydation entsteht ein Keton oder ein Aldehyd. Baup (6) hatte von Manila-Elemi noch drei weitere krystallisierbare Stoffe angegeben: Breïn, Breïdin und Bryoidin. Breïn ist nach Vesterberg (7) $C_{30}H_{48}(OH)_2$, vielleicht Oxy-Amyrin; es gibt keine Cholestolprobe. Bryoidin ist $C_{20}H_{38}O_3$ (1% Ausbeute). Amyrilen, der dem Amyrin

---

1) F. W. Semmler u. Ir. Rosenberg, Ber. chem. Ges., *46*, 768 (1913). — 2) Semmler u. K. G. Jonas, Ebenda, p. 1566 (1913); *47*, 2068, 2077 (1914). — 3) H. G. Smith, Journ. Soc. Chem. Ind., *30*, 1353 (1912). — 4) K. E. Spornitz, Ber. chem. Ges., *47*, 2478 (1914). — 5) Vesterberg, Ebenda, *20*, 1242; *23*, 3186; *24*, 3834 u. 3836. — 6) Baup, Jahresber. Chem. (1851), p. 528. Flückiger, Neu. Repert. Pharm., *24*, 220. — 7) A. Vesterberg, Ber. chem. Ges., *39*, 2467 (1906).

entsprechende Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$ wurde von MATTHES und ROHDICH (1) aus Cacaosamen isoliert.

Anthemen, aus den Blüten von Anthemis nobilis, ist nach NAUDIN (2) ein Terpen $C_{18}H_{36}$, F 63°. Sugiol nannte KIMOTO (3) ein Terpen aus dem Holze von Cryptomeria japonica, von der Zusammensetzung $C_{30}H_{48}O$. Urson, aus Arctostaphylos Uva ursi schon längere Zeit bekannt, auch in Empetrum nigrum (4), wurde in neuerer Zeit von GINTL (5) studiert. Die Substanz $(C_{10}H_{16}O)_3$ gibt die LIEBERMANNsche Cholestolprobe, nach HIRSCHSOHN (6) auch bei Erhitzen mit Trichloressigsäure + HCl eine Violettfärbung. Mit Zinkstaub erhitzt, liefert Urson anscheinend Sesquiterpen. Vielleicht ist Urson aufzufassen als eine Verbindung $O<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{15}H_{23}(OH)}{C_{15}H_{24}}>O$. Auch das Caryophyllin, aus Gewürznelken, nach H. MEYER und HÖNIGSCHMIDT (7) $C_{40}H_{60}(OH)_4$ gibt die Cholestolprobe. Olibanol $C_{26}H_{44}O$, ein linksdrehendes Öl von Alkoholcharakter aus Weihrauchöl (8).

§ 7.

Die Harzsubstanzen.

In den flüssigen Secretbestandteilen gelöst finden sich zahlreiche Stoffe, welche nach Abdestillieren des Lösungsmittels oder auch beim natürlichen Eintrocknen der an der Oberfläche der Pflanzenorgane ergossenen Secretmassen als amorphe gefärbte Substanzgemische, seltener als krystallinische Rückstände verbleiben. Diese im ganzen noch sehr unzureichend bekannten Stoffe werden noch heute als „Harze“ zusammengefaßt. Sie sind großenteils sicher im normalen Stoffwechsel erzeugte Substanzen, was hinsichtlich der Coniferenharzsäuren und anderen wohl außer Zweifel steht. Zum Teil werden sie aber, wie aus den Untersuchungen von TSCHIRCH über verschiedene Secrete und deren Bildung hervorgeht, und wie die chemische Bearbeitung der „Überwallungsharze“ der Coniferen durch BAMBERGER gezeigt hat, in bestimmter charakteristischer Zusammensetzung erst nach Verwundungen erzeugt. Endlich stehen viele Stoffe, die zur Zeit noch unter den „Harzen“ behandelt werden, unabhängig vom Leben der Zelle durch Polymerisierung von Terpenen, wobei besonders Sesquiterpene eine Rolle zu spielen scheinen.

Die geschichtliche Entwicklung der physiologischen Chemie der Harze hat TSCHIRCH in einer großen Monographie (9) ausführlich dargelegt. VIGENERUS stellte zu Ende des 16. Jahrhunderts die Benzoesäure aus dem Benzoeharz durch Sublimation dar. Bemerkenswert ist die Auffindung der Pikrinsäure als Produkt der Einwirkung von Salpetersäure auf Harze durch LICHTENSTEIN 1799 (10). HATCHETT (11) machte schon auf die gerbstoffartigen Bestandteile vieler Harze aufmerksam.

---

1) H. MATTHES u. O. ROHDICH, Ber. chem. Ges., *41*, 19 (1908). — 2) L. NAUDIN, Ebenda, *17*, 331 (1884). — 3) C. KIMOTO, Chem. Zentr. (1902), II, 382. — 4) VAN ITALLIE, Pharm. Weekbl., *55*, 709 (1918). — 5) W. H. GINTL, Monatsh. Chem., *14*, 255 (1893). — 6) E. HIRSCHSOHN, Chem. Zentr. (1903), II, 1026. — 7) H. MEYER u. O. HÖNIGSCHMIDT, Monatsh. Chem., *26*, 379 (1905). J. HERZOG, Ber. pharm. Ges., *15*, 121 (1905). DODGE, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 1917 (1918). — 8) H. HAENSEL, Bericht Okt. 1907 bis März 1908; April bis Sept. 1908. — 9) A. TSCHIRCH, Die Harze, 2. Aufl., Berlin 1906, 2 Bände. Ferner BAMBERGER, in WIESNERS Rohstoffe des Pflanzenreiches, 2. Aufl., Bd. I; aus neuerer Zeit die Arbeiten von K. DIETERICH, L. PINCUSSOHN und M. DOHRN u. A. THIELE, in Abderhaldens biochem. Handlex., *7* (1912). — 10) LICHTENSTEIN, Crells Ann. (1799), p. 242. — 11) HATCHETT, Gehlens Journ. Chem., *1*, 545 (1806).

Mit den Harzen befaßten sich sodann BRACONNOT, GAY-LUSSAC und THÉNARD (1), welche zahlreiche Elementaranalysen ausführten. Vor allem sind die schönen Untersuchungen von UNVERDORBEN (2) zu erwähnen, welche für die Harzchemie gesicherte Grundlagen schufen. HLASIWETZ und BARTH (3) führten die wichtige Methode der Kalischmelze ein, welche bis heute große Bedeutung in der Erforschung der Konstitution der Harze besitzt. CIAMICIAN (4) zeigte, daß die Reduktion mit Zinkstaub bei der Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Harzen wichtige Dienste leistet. Im einzelnen wird noch darzulegen sein, wie sich durch die Arbeiten von LIEBERMANN, VESTERBERG, WALLACH (5) die ersten Kenntnisse von den Beziehungen zwischen Harzen und Terpenen Bahn brachen, und welche Gründe andererseits dafür bestehen, gewisse Zusammenhänge zwischen den Harzen und Stoffen, die wir heute noch in die Gruppe der Phytosterine rechnen, anzunehmen. Schon BERZELIUS (6) hatte die Ähnlichkeit der Zusammensetzung von Burseraceenharzen und Cholesterin hervorgehoben. Das Hauptmoment im Vergleich der Harze und Sterine liegt aber derzeit nur in der Ähnlichkeit einer Reihe von Farbenreaktionen. Von diesen zählt TSCHIRCH (7) auf: die LIEBERMANNsche Probe, die SALKOWSKI-HESSEsche Reaktion, die Proben nach MACH und TSCHUGAEFF. [Näheres über diese Reaktionen vgl. Bd. I, S. 786) und die Reaktion nach HIRSCHSOHN: Violettfärbung mit Trichloressigsäure + HCl. Vielleicht darf man auch die Rotfärbung mit Zinnchlorür und HCl, welche bei vielen Harzen und Fetten auftritt, in ähnlicher Weise deuten (8)].

Für die Kolloidchemie bieten die Harze ein reiches zukunftsvolles Feld dar (9). Die bisherigen Untersuchungen lassen kaum Gesichtspunkte hervortreten, welche speziell für die Harze von Bedeutung sind. Doch ist die Bearbeitung der Harzkolloide nicht genug kritisch vorgenommen oder hat sich auf die Untersuchung allgemeiner Kolloidprobleme beschränkt. Die Schwierigkeiten, denen man bei den kolloiden Kohlenhydraten hinsichtlich der Unterscheidung verschieden hoch disperser Lösungen und verschiedener Polymerisierung begegnet, wiederholen sich bei den Harzen. Erst eine genaue kolloidchemische Charakterisierung wird die sichere Unterscheidung der hochmolekularen Harzsäuren ermöglichen.

KREMEL, sowie v. SCHMIDT und ERBEN (10) haben zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß die Harze Gemenge von Harzsäuren, Estern und neutralen Stoffen darzustellen pflegen. Man kann daher zur Charakteristik der Harze auch die „Säurezahl", d. h. die zur Neutralisation der Alkohol-Harzlösung pro 1 g verbrauchte Zahl mg NaOH, ferner die „Esterzahl": die nach Zerlegung der Ester durch Kochen der Lösung

---

1) H. BRACONNOT, Ann. de Chim., *68*, 19 (1808). GAY LUSSAC u. THÉNARD, Ebenda, *74* (1810). — 2) O. UNVERDORBEN, Pogg. Ann., *11*, 27, 230 (1827); *7*, 311 (1826); Berzelius' Jahresber., *7*, 238 (1828); *8*, 261 (1829). BERZELIUS, Pogg. Ann., *10*, 252 (1827). JOHNSTON, Journ. prakt. Chem., *26*, 145 (1842); Berzelius' Jahresber., *21*, 369 (1842). — 3) HLASIWETZ u. BARTH, Lieb. Ann., *134*, 265 (1865). HLASIWETZ u. WIESNER, Gummiarten u. Harze (1869), p. 70. — 4) CIAMICIAN, Ber. chem. Ges., *11*, 1344 (1878). — 5) LIEBERMANN, Ebenda, *17*, 1884 (1884). HALLER, Ebenda, *18*, 2165 (1885). TH. WEYL, Chem. Zentr. (1886), p. 881. — 6) BERZELIUS, Jahresber., *16*, 256 (1837). — 7) A. TSCHIRCH u. M. KOCH, Arch. Pharm., *240*, 202 (1902). — 8) Vgl. F. UTZ, Chem. Rev. Harz- u. Fettindustrie, *14*, 183 (1907). — 9) Lit. H. WOLFF, Chem. Umschau der Fett- u. Harzindustrie, *23*, 92 (1916). L. PAUL, Farbenztg., *22*, 187 (1916). NICOLARDOT u. COFFIGNIER, Bull. Soc. Chim. (4), *25*, 200 (1919). Brechungsindex zur Charakterisierung von Harzen: J. GREGER, Anzeig. Wien. Akad., 1919, p. 309. — 10) A. KREMEL, Dinglers polytechn. Journ., *261*, 494 (1886). M. v. SCHMIDT u. F. ERBEN, Monatsh. Chem. (1886), p. 655.

erforderliche Alkalimenge verwenden; die Summe beider Zahlen stellt die „Verseifungszahl" vor. Bestimmungen in diesen Richtungen haben besonders DIETERICH, RUDLING (1) und andere Chemiker vorgenommen; doch hat es sich herausgestellt, daß die Verseifung durchaus nicht immer glatt und leicht vollständig verläuft. Auch bleibt zu beachten, daß Harze beim Liegen an der Luft ihre Konstanten erheblich ändern können. Nach INGLE (2) ist dies besonders in fein gepulvertem Zustande der Fall. Die Jodzahl nimmt ab, die Säurezahl zu, oder schwach ab; die Gewichtszunahme ist bemerklich. Bei der Bestimmung der Jod- und Bromzahl wird insbesondere auch der Verlust an flüchtigen Substanzen beim Erwärmen usw. zu beachten sein (3). Bei der Harzuntersuchung spielt natürlich auch die Acetylierung und die Methoxylbestimmung eine wichtige Rolle. Die Harzsubstanzen sind in der Regel in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Äther usw. Die ätherische Lösung verändert sich am Lichte oft rasch. In verdünnten Alkalien sind die Bestandteile der Harze meist löslich und werden bei Neutralisation wieder flockig gefällt. Manche Harzbestandteile sind leicht und unverändert sublimierbar und auf diesem Wege ohne weiteres nachzuweisen, wie Benzoesäure, Zimtsäure (4). Krystallinisch ist eine größere Reihe von Harzkonstituenten, besonders Säuren, dargestellt. Die Harze sind wie die Terpene sauerstoffarme, manchmal sauerstofffreie Verbindungen. Die Spuren von Stickstoff, die GORDOKOW (5) in vielen Harzen fand, dürften kaum einen Anteil an der Konstitution der Harzbestandteile haben.

Wenn man als „synthetische Harze" nur auf Grund äußerlicher morphologischer Ähnlichkeit z. B. Kondensationsprodukte von Phenolkörpern mit Hexamethylentetramin (6) bezeichnet hat, so braucht wohl auf diesen unwissenschaftlichen Sprachgebrauch nicht Rücksicht genommen zu werden.

TSCHIRCH hat sich seit 1894 bemüht, wissenschaftliche Einteilungsgrundsätze bei den verschiedenen Stoffen der Harze zur Geltung zu bringen. Er faßte die Harzbestandteile mit saurem Charakter zunächst als Resinolsäuren zusammen. Eine Reihe von Harzen aus Coniferen, Caesalpinieen können wegen des hervorragenden Gehaltes an Harzsäuren direkt als Resinolsäureharze bezeichnet werden (7). Nach der Hydrolyse sind in Harzen sehr häufig alkoholartige Stoffe von gerbstoffartigem Charakter nachweisbar, welche in den natürlichen Harzen als Ester anzunehmen sind. TSCHIRCH nannte sie Resinotannole, ihre Ester Resine. Die in Alkali unlöslichen Harzbestandteile wurden als Resene vereinigt.

Zuletzt stellte TSCHIRCH (8) die im Handel vorkommenden Harze nach ihren charakteristischen Bestandteilen in folgende neun Klassen zusammen: 1. Resinotannol- oder Tannolharze (Tannolresine der Zimtsäure- und Benzoesäuregruppe). 2. Resenharze. 3. Resinolsäureharze. 4. Resinolharze. 5. Aliphatoresine. 6. Chromoresine. 7. Enzymoresine (Gummase enthaltend). 8. Glucoresine (enthaltend Glucoside). 9. Pseudoresine.

---

1) K. DIETERICH, Ber. pharm. Ges., *6*, 125 (1896); Arch. Pharm., *247*, 305. A. RUDLING, Chem. Zentr. (1903), I, 1098. BEDDIES, Ebenda. VAN ITALLIE, Pharm. Weekbl., *56*, 1185 (1919). — 2) H. INGLE, Journ. Soc. Chem. Ind., *31*, 272 (1912). — 3) Vgl. W. VAUBEL, Chem.-Ztg., *34*, 978 (1910). — 4) Vgl. O. TUNMANN, Pharm. Zentr.Halle, *54*, 133 (1913). — 5) GORDOKOW, Just (1900), II, 21. KANDELAKI, Ebenda, p. 43. — 6) L. V. REDMAN, WEITH u. BROCK, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 3 (1914). MAUE, Pharm.-Ztg., *59*, 876 (1914). G. COHN, Chem.-Ztg., *40*, 725 (1916). ALBERT u. BEREND, Chem. Zentr., 1919, IV, 1053. RAGG, Farbenztg., *25*, 16 (1919). — 7) A. TSCHIRCH, Pharm.-Ztg., *44*, 684 (1899). — 8) TSCHIRCH, Pharm. Zentr.Halle, *47*, 329 (1906). Die Harze, 2. Aufl., Berlin 1906.

Dem physiologischen Zwecke unserer Darstellung entsprechend wird hier der Harzbegriff wesentlich enger gefaßt und es scheiden mehrere der TSCHIRCHschen Gruppen im Nachfolgenden völlig aus.

TSCHIRCH (1) faßt die Resinotannole nicht als Vorstufen, sondern als Endprodukte der Entwicklungsgeschichte der Harze auf. Den Phytosterinen teilt TSCHIRCH eine große Bedeutung in der Harzbildung an Stelle der Gerbstoffe zu. Es soll sich um eine hyperplastische Sterinbildung handeln, wenn Pflanzen auf Verletzungen durch Harzfluß reagieren. Auch an Beziehungen zu den Saponoiden kann man denken. Dies sind alles Ausblicke mit rein hypothetischer Basis. Für die physiologische Bedeutung der Harze kommt kaum eine andere als die von Abfallprodukten in Frage (2).

1. Resinole.

Resinole oder Harzalkohole nennt TSCHIRCH krystallisierbare farblose Harzbestandteile vom Charakter der Phenole oder der aromatischen Alkohole. Sie kommen in Harzen frei oder als Säureester vor. Sie erinnern durch das Auftreten der SALKOWSKI-HESSEschen Reaktion und in ihrer prozentischen Zusammensetzung öfters an Phytosterine. Indem TSCHIRCH auch das Amyrin in diese Gruppe einbezog, gewann er den Anschluß an die Polyterpene.

Was für Unsicherheit auf dem Gebiet der Harzchemie herrscht, zeigt treffend das Beispiel der im Benzoeharz des Handels unterschiedenen Stoffe. TSCHIRCH und LÜDY (3) hatten in Siam- und Sumatrabenzoe einen gleichartigen Resinolbestandteil Benzoresinol $C_{16}H_{25}O(OH)$ angenommen. REINITZER (4) machte auf Differenzen zwischen dem Siaresinol und jenem in Sumatrabenzoe aufmerksam, und isolierte einen neuen als Benzoylester farblos krystallisierenden Harzalkohol, Lubanol.

ZINKE und LIEB (5) fanden das Benzoresinol LÜDYS identisch mit REINITZERS Siaresinol und gaben ihm die Formel $C_{30}H_{48}O_4$. Entgegen LÜDY ist auch nach diesen Forschern das Resinol aus Siambenzoe verschieden von jenem der Sumatrabenzoe. LÜDYS Resinol war kein einheitlicher Körper. LIEB und ZINKE unterscheiden ein l-Benzoresinol und ein d-Sumaresinol in der Sumatrabenzoe. Ersteres ist wahrscheinlich $C_{29}H_{44}O_4$, das zweite isomer zu Siaresinol. Die weitere Untersuchung zeigte nun, daß beide Benzoeharzresinole sauren Charakter haben, eine COOH-Gruppe enthalten und somit als Resinolsäuren zu bezeichnen sind.

Wichtigere Vertreter der Resinole sind das Benzoresinol $C_{16}H_{25}O(OH)$ nach TSCHIRCH und LÜDY (3) in Siam- und Sumatrabenzoeharz identisch und nicht viel mehr als 5% der Harzmasse bildend; F 272—274°. In der Siambenzoe liegt das Benzoat, in der Sumatrabenzoe der Zimtsäureester dieses Körpers vor. — Storesinol ist der von MILLER (6) entdeckte Harzalkohol im Wundsecret der Liquidambarrinde $C_{16}H_{26}O_2$, krystallisiert mit F 156—161°; gibt die Cholestolprobe sowie die Reaktion nach SAL-

1) TSCHIRCH, Schweiz. Apoth.-Ztg., 1919. — 2) REINITZER, Mitteil. naturw. Ver. Steiermark, *50*, 8 (1914). — 3) A. TSCHIRCH u. LÜDY, Arch. Pharm., *231*, 43 (1893). — 4) F. REINITZER, Arch. Pharm., *252*, 341 (1914). Über Siambenzoe vgl. RORDORF, Schweiz. Apoth.-Ztg., *52*, Nr. 48/49 (1914). — 5) ZINKE u. LIEB, Sitz.ber. Wien. Ak., IIb, *126*, 531 (1917); *127*, 21 u. 437 (1918); *128*, 21 (1919); Mon. f. Chem., *39*, 95, 219, 627 (1918); *40*, 277 (1919). — 6) v. MILLER, Lieb. Ann., *188*, 184 (1877); Arch. Pharm., *220*, 648 (1882). KÖRNER, Just, 1880, I, 396; später TSCHIRCH, Arch. Pharm., *239*, 501 u. 532 (1902). L. VAN ITALLIE, Chem. Zentr. (1901), II, 553 u. 856.

KOWSKI-HESSE; liefert bei der Zinkstaubdestillation Phenol, Benzol, Toluol. Liegt als Cinnamylester vor. Das Styresinol aus amerikanischem Styrax dürfte nach TSCHIRCH damit identisch sein. Auch im „Hondurasbalsam", der gleichfalls von einer (zentralamerikanischen) Liquidambar-Art herzuleiten sein wird, liegt wahrscheinlich derselbe Stoff als Cinnamylester vor (1). Im dunklen Hondurasbalsam nach TSCHIRCH und WERDMÜLLER (2) außerdem Hondurol $C_{17}H_{16}O_2$, F 42,5°; gibt ein Dibenzoat; einfach ungesättigt. Nach HENZE (3) würde in vollem Gegensatz zu obigen Ergebnissen der größte Teil des Styrax aus Coniferenharzsäuren $C_{20}H_{30}O_2$ bestehen. Im „weißen Perubalsam" aus den Früchten von Myroxylon Pereirae Myroxol $C_{46}H_{68}O_{10}$ (4).

Von Dipterocarpaceen: aus Gurjunbalsam Gurjuresinol $C_{16}H_{25}(OH)$, F 131—132°; von Dipterocarpus turbinatus Gurjuturboresinol $C_{20}H_{30}O_2$, F 126—129° (5). Das erstere ist das „Metacholestol" von MACH, welcher die Substanz als einen Sesquiterpenalkohol ansprach. Der zweite Stoff ist mit der Metacopaivasäure von TROMMSDORFF identisch.

Interessante Resinole lehrte BAMBERGER von den Überwallungsharzen verschiedener Coniferen kennen. Picea excelsa sowie Pinus austriaca und Cembra liefern Pinoresinol (6). Das Harz ließ sich zerlegen in ein ätherlösliches α-Harz und ein unlösliches β-Harz. Ersteres besteht vorwiegend aus den Abietinsäure- und Paracumarsäureestern von Pinoresinol. Pinoresinol krystallisiert, F 122°, $C_{19}H_{20}O_6$ mit 2OH- und $2CH_3O$-Gruppen, es addiert 2 J; ist in Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe löslich. Die trockene Destillation gab Guajacol, Kresol, Isoeugenol, vielleicht Propylpyrogallol-Methylester. Das β-Harz hat die Eigenschaften eines Pinoresinotannols $C_{32}H_{36}O_6$. Das Überwallungsharz von Larix decidua Mill. und Pin. Cembra (7) lieferte Lariciresinol, F 164°, $C_{19}H_{22}O_6$; es enthält zwei alkoholische und zwei Phenolhydroxylgruppen und zwei Methoxyle; es dürfte auch einen Guajacolkern enthalten.

Das Matairesinol aus dem Holze von Podocarpus spicata ist eine mit Pinoresinol isomere Verbindung (8).

Wichtig sind die Resinole des Harzes aus dem Kernholze von Guajacum officinale, die man auf Grund der neueren chemischen Studien nicht mehr als Harzsäuren bezeichnen kann, wie es früher geschehen ist. Das Guajacumkernholz enthält etwa 25% Harz, welches in Form von Gefäßthromben ausgebildet ist; doch dürfte der Baum dasselbe Harz auch als Wundharz in den Zweigen hervorbringen. Das Guajacholz enthält mehrere komplexe Phenole, von denen eines die Ursache der bekannten blauen Reaktion mit oxydierenden Agentien bildet. Mit dem Harze teilt sich nach PAETZOLD (9) ein viscinartiger Stoff in die biologische Aufgabe, das Guttin; dasselbe liefert bei der trockenen Destillation hauptsächlich Dipenten.

---

1) A. HELLSTRÖM, Arch. Pharm., *243*, 218 (1905). — 2) TSCHIRCH u. J. O. WERDMÜLLER, Ebenda, *248*, 420, 431 (1910). — 3) M. HENZE, Ber. chem. Ges., *49*, 1622 (1916); Schweiz. Apoth.-Ztg., *57*, Nr. 25 (1919). TSCHIRCH, Ebenda, p. 355. — 4) TSCHIRCH u. GERMANN, Arch. Pharm., *234*, H. 9 (1896). — 5) Lit. H. MACH, Monatsh. Chem., *15*, 643 (1894). BRIX, Ebenda, *2*, 507 (1881). FLÜCKIGER, Arch. Pharm., *212*, 58 (1878). TSCHIRCH u. WEIL, Ebenda, *241*, 372 (1903). — 6) M. BAMBERGER, Monatsh. Chem., *12*, 441 (1891); *15*, 505 (1894); *18*, 481 (1897); *21*, 949 (1900). — 7) BAMBERGER u. LANDSIEDL, Ebenda, *18*, 481 (1897); *20*, 647, 755 (1899). BAMBERGER u. VISCHNER, Ebenda, *21*, 564 (1900). H. HERMANN, Ebenda, *23*, 1022 (1902). BAMBERGER u. RENEZEDER, Ebenda, *24*, 209 (1903). BAMBERGER u. KLIMBURG, Ebenda, *38*, 457 (1917). — 8) TH. H. EASTERFIELD u. J. BEE, Journ. Chem. Soc., *97*, 1028 (1910). — 9) A. PAETZOLD, Dissert. Straßburg (1901).

Das Guajacgelb ist ein phenolartiger Körper, krystallisierbar, F 115°, der mit konzentrierter H_2SO_4 Blaufärbung gibt. Löslich in Äther und in Alkalien; Zusammensetzung $C_{10}H_9O_2(OH)$, H_2O.

Die Blaufärbung des alkoholischen Guajacextraktes mit Salpetersäure beobachtete schon 1808 W. BRANDE (1). UNVERDORBEN (2) schied mittels Ammoniak das Harz in eine nicht oxydable und in eine bläuungsfähige Fraktion. HLASIWETZ (3) gelang es, von den nicht bläuungsfähigen Harzbestandteilen die krystallisierende „Guajacharzsäure", welche 10% des Harzes ausmacht, zu fassen. HADELICH (4) isolierte als den etwa 70% betragenden Hauptbestandteil des Harzes die leicht oxydable, bläuungsfähige amorphe „Guajaconsäure". Ein dritter, in ganz geringer Menge vorhandener Bestandteil ist die „Guajacsäure" von RIGHINI, oder Guajacinsäure. DOEBNER und LÜCKER (5) charakterisierten diese drei Stoffe näher, ebenso HERZOG und SCHIFF (6).

Über die Chemie der leicht oxydablen Guajaconsäure ist Sicheres nicht bekannt (7); diese Substanz ist bisher in einheitlichen Präparaten nicht erhalten worden.

Guajaconsäure kommt nach SCHAER und PAETZOLD (8) in Zygophyllaceenharzen verbreitet vor: Bulnesia Sarmienti, Retamo und arborea; Porliera hygrometrica und Lorentzii, Larrea divaricata.

Guajacharzsäure (Guajacresinol) ist nach DOEBNER und LÜCKER $C_{20}H_{24}O_4$ mit 1 (OH); HERZIG und SCHIFF hatten $C_{20}H_{26}O_2$ mit 2 (OH) und $2(OH_3C)$ angenommen. SCHROETER (9) bestätigte die Formel $C_{20}H_{24}O_4$; F 86°; grüne Eisenreaktion; gibt bei der trockenen Destillation Guajacol, Pyroguajacin, Tiglinaldehyd (Guajol). Pyroguajacin ist nach HERZIG $C_{13}H_{14}O_2$ mit $1(OCH_3)$. Das Guajen, welches man durch Trockendestillation gleichfalls erhält, ist nach SCHROETER 2,3-Dimethylnaphtalin. Daraus folgt für das Pyroguajacin (Oxy-methoxyguajen nach HERZIG-SCHIFF) die Konstitution

HO — CH3
CH3O — CH3

Die Spaltung der Guajacharzsäure in Pyroguajacin, Guajacol und H_2 wird durch die nachfolgende Konstitution der Guajacharzsäure verständlich

HO — CH
C·CH3
CH·CH3
CH3O — CH2
OCH3
OH

1) W. BRANDE, Ann. de Chim., *68*, 140 (1808). — 2) O. UNVERDORBEN, Pogg. Ann., *16*, 369 (1829). Ferner THIERRY, Journ. prakt. Chem., *24*, 333 (1841). PELLETIER, Berzelius' Jahresber., *22*, 346 (1843). SCHOENBEIN, Pogg. Ann., *73*, 489 (1848). C. VÖLCKEL, Lieb. Ann., *89*, 345 (1854). — 3) HLASIWETZ, Ebenda, *106*, 361 (1858); *112*, 182 (1859). — 4) HADELICH, Journ. prakt. Chem., *87*, 321 (1862). — 5) O. DOEBNER u. R. LÜCKER, Arch. Pharm., *234*, 590 (1896). — 6) J. HERZIG u. F. SCHIFF, Ber. chem. Ges., *30*, 378 (1897); *52*, 260 (1919); Monatsh. Chem., *18*, 714 (1897); *19*, 95 (1898). Reaktionen des Guajacharzes: P. PETIT u. MAYER, Compt. rend., *141*, 193 (1905). — 7) P. RICHTER, Arch. Pharm., *244*, 90 (1906). — 8) SCHAER u. PAETZOLD, Chem.-Ztg., *23*, Nr. 79 (1899). — 9) G. SCHROETER, LICHTENSTADT u. IRINEU, Ber. chem. Ges., *51*, 1587 (1918).

Guajacharzsäure ist optisch aktiv, linksdrehend, und führt eine olefinische Gruppe. Ausbeute an Guajac-resinol 11,25%.

Guajacinsäure (Guajacinresinol) $C_{21}H_{22}O_7$?, F 200°, mit 3(OH), gibt mit alkoholischer $FeCl_3$-Lösung eine unbeständige hellblaugrüne Färbung. Ist im Gegensatz zu den beiden anderen Guajacharzstoffen in Benzol unlöslich. Ausbeute 15%.

Endlich stammt eine Reihe von Resinolen von Burseraceen. Chironol, nach TSCHIRCH und A. BAUR (1) ein krystallisierender cholesterinähnlicher Stoff $C_{28}H_{48}O$, F 176° aus dem Destillationsrückstande beim Burseraceenopoponax (stammt von Commiphora Kafal Engl.).

Das schon einmal erwähnte Amyrin aus Elemiharzen $C_{30}H_{49}(OH)$ in einer α-Form, F 181° und einer β-Form, F 192° bekannt, scheint weiter verbreitet. Es ist nach E. JUNGFLEISCH und LEROUX (2) der „Ilicylalkohol aus Ilex Aquifolium nichts anderes als α-Amyrin. Wahrscheinlich ist auch der Ilicylalkohol aus Ilex integra von DIWERS und KAWAKITA (3), sowie die von MORA aus dem Harzbalsam der Bursera acuminata W. (syn. Dacryodes hexandra) isolierte Substanz nichts anderes als α-Amyrin. Das „Antiarisharz“ von Antiaris toxicaria ist nach WINDAUS und WELSCH (4) wesentlich α-Amyrin-Zimtsäureester. Es krystallisiert, hat die Zusammensetzung $C_{39}H_{56}O_2$; zerfällt beim Kochen in Zimtsäure und α-Amyrin; β-Amyrin ist darin höchstens in geringen Spuren enthalten.

Geschmolzenes Elemiharz gibt Rotfärbung mit verdünnter Schwefelsäure (5). Das Breïn, vielleicht $C_{30}H_{48}(OH)_2$ ist nach A. VESTERBERG (6) ein zweiwertiger Harzalkohol, vielleicht Oxy-Amyrin; bisher der einzige bekannte zweiwertige Harzalkohol. Manila-Elemi scheint meist von Canarium luzonicum zu kommen (7). „Kamerun-Elemi“ ist ein Sammelname für verschiedene Burseraceenharze dieses Gebietes (8). Weitere Amyrinester werden noch von Milchsäften zu erwähnen sein.

Succinoresinol als Bernsteinsäureester nach TSCHIRCH und AWENG (9) 70% des Bernsteins bildend; liefert in der Kalischmelze Fettsäuren.

Vielleicht werden auch die als „Myrrhole“ beschriebenen Stoffe aus den als Myrrhe im Handel befindlichen Gummiharzen von Commiphora Myrrha (Heerabol) und erythraea Engl. (Bisabol) hier ihre Stelle zu finden haben. Während TSCHIRCH und BERGMANN (10) aus der Heerabolware vier amorphe, keine Eisenreaktion gebende Harzalkohole gewannen: α-Heerabomyrrhol $C_{17}H_{24}O_5$; β-Herabomyrrhol $C_{19}H_{28}O_4$ und α- und β-Heerabomyrrholol $C_{29}H_{36}O_{10}$ und $C_{30}H_{44}O_{14}$, unterscheidet FRIEDRICHS (11) nur zwei Myrrhole: α-Heerabomyrrhol $C_{18}H_{26}O_5$ und β-Heerabomyrrhol $C_{20}H_{26}O_6$, beide amorph und vom Charakter zweiwertiger Phenole. Nach TUCHOLKA (12) führt die Untersuchung der als Bisabol bezeichneten Myrrhe von Comm. erythraea zu ganz analogen Ergebnissen. Aus dem Harzfirniß, welcher die

---

1) TSCHIRCH u. A. BAUR, Arch. Pharm., *233*, 209 (1905). — 2) E. JUNGFLEISCH u. H. LEROUX, Compt. rend., *147*, 862 (1908); Journ. Pharm. et Chim. (6), *28*, 481 (1908). PERSONNE, Compt. rend., 98, 1585 (1884). — 3) DIWERS u. KAWAKITA, Journ. Chem. Soc. (1888), I, 268. — 4) A. WINDAUS u. A. WELSCH, Arch. Pharm., *246*, 504. A. WELSCH, Dissert. Freiburg 1909. — 5) P. STOEPEL, Apoth.-Ztg., *23*, 440 (1908). — 6) A. VESTERBERG, Ber. chem. Ges., *39*, 2467 (1906). — 7) A. M. CLOVER, The Philipp. Journ. Sci., *2*, 1 (1907); Amer. Chem. Journ., *39*, 613 (1908). — 8) K. DIETERICH, Pharm. Zentr.Halle, *54*, 981 (1913); Verhandl. Naturf.Ges. (1913), II, *1*, 498. — 9) TSCHIRCH u. AWENG, Arch. Pharm., *232*, 660 (1894). TSCHIRCH u. DE JONG, Ebenda, *253*, 290 (1915). Bernsteinöl: M. RAKUSIN, Chem.-Ztg., *29*, 669 (1905). — 10) TSCHIRCH u. W. BERGMANN, Arch. Pharm., *243*, 641 (1905). — 11) O. v. FRIEDRICHS, Ebenda, *245*, 427 (1907). — 12) TUCHOLKA, Dissert. Zürich 1897.

jugendlichen Blätter von Alnus glutinosa überzieht, isolierte EULER (1) außer Harzsäuren zwei krystallisierbare Stoffe: Glutinol $C_{14}H_{28}O$, F 70 bis 71° und Glutanol $C_{14}H_{26}O_2$ (?) F 76°; beide gesättigte Alkohole, welche die Cholesterinreaktion nach SALKOWSKI nicht geben.

Im Harz der Grindelia robusta fanden POWER und TUTIN (2) einen farblosen Alkohol F 256—7°, $C_{17}H_{28}O_3$ oder $C_{23}H_{38}O_4$ und ein gelbes Phenol $C_{14}H_{12}O_5$, F 227—8°.

Mit Vorbehalt reihen wir hier schließlich den als Cannabinol bezeichneten Stoff aus dem Harz der weiblichen Blütenstände von Cannabis sativa var. indica an, mit dem man sich der narkotischen Eigenschaften des Harzes wegen viel beschäftigt hat (3). Nach FRÄNKEL (4) würde es sich im Cannabinol um einen phenolartigen Stoff der Zusammensetzung $C_{20}H_{28}(OH)(COH)$ handeln. Nach CZERKIS (5) gelingt es vom Cannabinol $C_{21}H_{30}O_2$ mit 1(OH)-Gruppe ein Trinitroderivat darzustellen. Vielleicht sind darin drei Benzolringe anzunehmen. Die Lösung in Eisessig färbt sich langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen, im durchfallenden Lichte grün, im auffallenden rot.

Die Angabe von F. J. MOSCA (6) über eine weiße Schuppen bildende Substanz aus Tabakblättern von F 62—3°, welche die Phytosterinreaktion von LIEBERMANN gibt, und der Träger des Tabakaromas sein soll, klingt recht dubiös.

2. Resinotannole.

Nach TSCHIRCH sind Resinotannole gefärbte aromatische Stoffe von tannoidem Charakter, deren Formel in einer Reihe von Fällen ein Multiplum von sechs C-atomen aufweisen soll; sie sind nur amorph bekannt, ohne scharfen Schmelzpunkt. Sie enthalten Phenolhydroxyle. Oxydation mit HNO_3 liefert oft Pikrinsäure, die Zinkstaubdestillation Kohlenwasserstoffe, die Kalischmelze Protocatechusäure, Resorcin, und stets auch niedere Fettsäuren. Kalilauge färbt die Lösungen der Resinotannole dunkel; Eisensalze erzeugen dunkelgefärbte Niederschläge. Ihre Ester wurden als Tannolresine bezeichnet; sie lassen sich in geschmolzenem Zustande in charakteristischer Weise zu glänzenden Fäden ausziehen. Die darin gebundenen Säuren sind Benzoesäure oder Säuren der Zimtsäuregruppe.

Aus den Benzoeharzen des Handels: Sumatrabenzoe von Styrax benzoin, Siambenzoe von Styrax tonkinensis und anderen Arten (7) beschrieben TSCHIRCH und LÜDY (8) das Suma- und das Siaresinotannol, amorphe Stoffe von Gerbstoffcharakter $C_{18}H_{20}O_4$ und $C_{12}H_{14}O_3$, die in der Kalischmelze Protocatechusäure liefern. Sumatrabenzoe besteht zur Hauptsache aus dem Zimtsäureester des Tannols, die Siambenzoe hauptsächlich aus Tannolbenzoat. Nun fand REINITZER (9) bei der Unter-

1) H. u. A. EULER, Ber. chem. Ges., *40*, 4760 (1907). — 2) FR. B. POWER u. F. TUTIN, Chem. Zentr., 1908, I, 1401. — 3) T. B. WOOD, SPIVEY u. EASTERFIELD, Journ. Chem. Soc., *69*, 539 (1896); *75*, 20 (1899). KOBERT, Chem.-Ztg., *18*, 119, 741 (1895). ZAPSEN, Pharm. Post (1895), p. 422. WARDEN u. WADDELL, Ber. chem. Ges., *18*, Ref. p. 120 (1885). — 4) S. FRÄNKEL, Arch. exp. Pathol., *49*, 266 (1903). — 5) M. CZERKIS, Pharm. Post, *40*, 49 (1907); *42*, 794 (1909); Lieb. Ann., *351* 467 (1907); Verhandl. Naturf. Ges. 1909 II, *1*, 109. — 6) F. T. MOSCA, Gazz. chim. ital., *43*, II, 449 (1913). — 7) Vgl. C. HARTWICH, Apoth.-Ztg., *28*, Nr. 69 (1913). H. RORDORF, Schweiz. Wochschr. Chem. u. Pharm. (1910), p. 549. — 8) TSCHIRCH u. LÜDY, Arch. Pharm., *231*, 43, 461, 500 (1893). — 9) F. REINITZER, Verhandl. Naturf. Ges., 1909, II, *1*, 163; Arch. Pharm., *252*, 341 (1914). Bestimmung der Benzoesäure und Zimtsäure im Benzoeharz: T. COCKING u. J. D. KETTLE, Pharm. Journ. (4), *39*, 125 (1914).

suchung der Siambenzoe, daß so viel amorphe Bestandteile in dem Benzoeharz nicht vorhanden sein können. Es besteht vielmehr Grund zur Annahme, daß ursprünglich der Hauptbestandteil ein farbloser krystallisierter Benzoesäureester eines Harzalkohols, für den der Namen Lubanol vorgeschlagen wird, ist, und daß LÜDY nur durch die längere Behandlung mit Alkali in der Wärme aus dem Lubanolbenzoat sein Tannol als amorphes Oxydationsprodukt erhalten hat. Näheres ist über das Lubanol noch nicht bekannt geworden. So ist es möglich, daß auch andere Resinotannole Kunstprodukte der Präparation darstellen oder wenigstens, daß gefärbte Tannole sekundär aus den zuerst vorhandenen farblosen krystallisierbaren Verbindungen im Laufe der Zeit entstehen.

Nach HECKEL (1) soll das Harz der Geraniacee Sarcocaulon Currali nach Benzoe riechen; bei den kap'schen Arten besteht der dicke Stengelüberzug nur aus Wachs (vgl. Bd. I, p. 812—813).

Aus Perubalsam geben TSCHIRCH und TROG (2) außer Benzoesäurebenzylester etwas Zimtsäurebenzylester, freier Zimtsäure und Vanillin den amorphen Benzoesäureester von Peruresinotannol $C_{18}H_{20}O_5$ an. THOMS (3) isolierte daraus einen alkoholartigen Bestandteil $C_{13}H_{22}O$: Peruviol. — Das Toluresinotannol, nach TSCHIRCH und OBERLÄNDER (4) $C_{17}H_{18}O_5$, als Cinnamylester im Tolubalsam, scheint das nächst niedere Homologon zum Peruresinotannol zu sein. Im Quio-Quio-Balsam aus Myroxylon balsamum γ punctatum kommt nach HARTWICH (5) gleichfalls 5,7% Toluresinotannol vor, außerdem Benzoesäurebenzylester und Zimtsäurebenzylester. — Im Cabureibabalsam von Myrocarpus fastigiatus All. und frondosus All., einer mit Myroxylon verwandten Leguminosengattung, fanden TSCHIRCH und WERDMÜLLER (6) das Cabureibaresinotannol $C_{14}H_{18}O_4$ als Benzoat. — Aus dem fälschlich „weißer Perubalsam" genannten Hondurasbalsam von einer Liquidambar-Art hatte HELLSTRÖM (7) ein Resinotannol $C_{40}H_{45}O_{10}$ angegeben, doch hält TSCHIRCH (8) diese Substanz nicht für sicher. —

Aus gelbem bzw. rotem Xanthorrhoeaharz sind angegeben Xanthoresinotannol $C_{43}H_{46}O_{10}$ und Erythroresinotannol $C_{40}H_{40}O_{10}$, beide an Paracumarsäure gebunden (9). — Im Palmendrachenblut Dracoresinotannol $C_8H_{10}O_2$, gebunden an Benzoesäure; Benzoylessigsäure, Phenyl-β-monoxyacrylsäure (10). — Die Aloeresinotannole (11), als Cinnamylester vorliegend, haben verschiedene Zusammensetzung. Das Tannol aus Barbados- und Curaçaoaloe ist $C_{22}H_{26}O_6$ mit 2(OH), jenes aus Cap-, Uganda-, Zanzibar- und Natalaloe $C_{22}H_{22}O_8$; das Tannol aus Jaferabad- und Feroxaloe $C_{20}H_{18}O_6$.

1) ED. HECKEL, Compt. rend., *147*, 906 (1908). — 2) TSCHIRCH u. H. TROG, Arch. Pharm., *232*, 70 (1894). Zur Bestimmung des Cinnameins: L. ROSENTHALER, Schweiz. Apoth.-Ztg., *52*, 273 (1914). Perubalsam: DIETERICH, Ber. pharm. Ges., *24*, 376 (1914). — 3) H. THOMS, Arch. Pharm., *237*, 271 (1899). — 4) TSCHIRCH u. P. OBERLÄNDER, Ebenda, *232*, 559 (1894). — 5) C. HARTWICH u. A. JAMA, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *47*, 125 (1909). — 6) TSCHIRCH u. WERDMÜLLER, Arch. Pharm., *248*, 431 (1910). — 7) A. HELLSTRÖM, Ebenda, *243*, 218 (1905). THOMS u. BILTZ, Ztsch. österr. Apoth.Ver. (1904), p. 943. — 8) TCHIRCH u. BURCHHARDT, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm. (1905), Nr. 18. TSCHIRCH u. J. O. WERDMÜLLER, Arch. Pharm., *248*, 420 (1910). — 9) TSCHIRCH u. K. HILDEBRAND, Ebenda, *234*, 703 (1896). Benzoesäure bei Xanthorrhoea hastilis und tateana: L. ANDÉS, Chem. Rev. Fett- u. Harzindustrie, *16*, 160 (1909). Ferner RENNIE, COOKE u. FINLAYSON, Journ. Chem. Soc., *117*, 338 (1920), die Päonol und Oxypäonol in diesen Harzen fanden. — 10) TSCHIRCH u. K. DIETERICH, Arch. Pharm., *234*, H. 6 (1896). K. BÖTSCH, Sitz.ber. Wien. Ak., *82*, II, 479 (1880). — 11) TSCHIRCH u. PEDERSEN, Arch. Pharm., *236*, 200 (1898). TSCHIRCH, KLAVENESS und HOFFBAUER, vgl. TSCHIRCH, Die Harze, 2. Aufl. (1906), p. 279ff.

Weitere Resinotannole stammen aus Umbelliferensecreten. Ammoniakgummi von Dorema ammoniacum Don enthält Amoresinotannol $C_{18}H_{29}O_2$ (OH) als Salicylat (**1**). Gibt mit Natriumhypobromit nach PLUGGE (**2**) eine violette Färbung. — Isomer mit diesem Tannol ist das Galbaresinotannol aus dem Galbanumharz von Ferula galbaniflua Boiss. und Buhse (**3**); es liegt wahrscheinlich als Umbelliferonester vor. Bei der Oxydation soll Camphersäure und Camphoronsäure entstehen, bei der Destillation mit P_2O_5 ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{20}$ (Beimengungen im Spiele ?). — Sagaresinotannol $C_{24}H_{27}O_4$(OH) als Umbelliferonester im Sagapenharz aus Ferula Szovitziana (**4**). — Asaresinotannol als Ferulasäureester in der Asa foetida von Ferula alliacea und foetida $C_{24}H_{33}O_4$(OH) (**5**). — Oporesinotannol im Umbelliferenopoponax aus Opoponax Chironium, als Ferulasäureester (**6**); soll isomer sein mit Siaresinotannol $C_{12}H_{13}O_2$(OH). Ferner Panaresinotannol aus dem Gummiharz von Commiphora Kafal Engl. (**7**): $C_{34}H_{50}O_8$.

Pinoresinotannol aus dem Überwallungsharz der Fichte nach BAMBERGER $C_{32}H_{36}O_6$ mit 2(CH_3O)-Gruppen. Als Abietinsäure- und p-Cumarsäureester.

Nach H. MEYER und ECKERT (**8**) stellt das „Wachs" der Kaffeebohnen den Carnaubasäureester eines tannolartigen Körpers dar.

3. Resinolsäuren.

Als Kennzeichen der Harzsäuren oder Resinolsäuren gegenüber Harzphenolen nahm TSCHIRCH den Übertritt aus Ätherlösung in Sodalösung an. Definitiv entscheidend wird allerdings erst der Nachweis von COOH-Gruppen genannt werden dürfen, der für die meisten Harzsäuren bisher nicht erbracht worden ist. In der Mehrzahl der Harze sind Resinolsäuren die überwiegende Gruppe der Bestandteile (Resinolsäureharze von TSCHIRCH). Obwohl häufig farblose krystallinische Präparate dieser Stoffe ohne große Schwierigkeit zu erhalten sind, so sind die Verhältnisse doch nicht leicht zu beurteilen, da es sich in der Regel heraussstellt, daß die in größter Menge vorhandene Harzsäure von einer Anzahl anderer Säuren begleitet wird, und man nicht weiß, inwieweit Umsetzungen bei der Präparation, sekundäre Umsetzungen durch Polymerisierung oder Oxydation während der Entstehung und Ablagerung des Secretes im Spiele sind, und die Molekulargewichts- und Formelbestimmung wegen der schwierigen Herstellung einheitlicher Salze gewöhnlich auf Hindernisse stößt. So darf man sich nicht wundern, daß sogar in bezug auf die längst bekannten Coniferenharzsäuren bedauerliche Unsicherheiten bestehen. Jedenfalls ist die Hoffnung, die einzelnen Harze durch ihre Harzsäuren als chemische Individuen zu charakterisieren und spezifisch zu kennzeichnen, nicht erfüllt worden. So war die Ansicht unrichtig, daß für das Galipotharz von Pinus maritima Pimarsäure, für das Kolophonium

---

1) H. LUTZ u. TSCHIRCH, Arch. Pharm., *233*, 540 (1895). G. GOLDSCHMIEDT, Ber. chem. Ges., *11*, 850 (1878). CIAMICIAN, Ebenda, *12*, 1658 (1879). — **2**) P. C. PLUGGE, Pharm. Zentr.Halle, *25*, 121 (1884). — **3**) TSCHIRCH u. A. CONRADY, Arch. Pharm., *232*, 98 (1894). Galbanum: MARSDEN, Pharm. Journ. (4), *41*, 356 (1915). A. KNITL, Arch. Pharm., *237*, 269 (1899). — **4**) TSCHIRCH u. HOHENADEL, Ebenda, *233*, 259 (1895). — **5**) TSCHIRCH u. POLASEK, Ebenda, *235*, 125 (1897). Gummiharz von Ferula communis: OLIVIERI, Assoc. franç. av. sci. Congr. de Nîmes, 41. sess., 1912, p. 832. — **6**) TSCHIRCH u. A. KNITL, Arch. Pharm., *237*, 256 (1899). — **7**) TSCHIRCH, u. A. BAUR, Ebenda, *233*, 209 (1895). — **8**) H. MEYER u. A. ECKERT, Monatsh. Chem., *31*, 1227 (1910).

Abietinsäure charakteristisch sei. Nach DUCOMMUN (1) können vielmehr Stamm, Wurzel usw. bei derselben Coniferen-Art verschiedene Harzsäuren enthalten; z. B. gewann man aus Pinus Strobus-Stammharz viel Abietinsäure, aus Picea excelsa nur sehr wenig; im Stammsecrete von Pinus silvestris fand sich Pimarsäure, im Wurzelharze Abietinsäure. Ganz abweichend sind die Harze zusammengesetzt, welche nach Verwundungen als Überwallungsharze erzeugt werden.

Über die Konstitution der Harzsäuren ist sehr wenig bekannt. Viele Resinolsäuren scheinen einander nahe zu stehen (Umwandlungsprodukte?) Beziehungen zu Phytosterinen sind öfters vermutet, nie aber bewiesen worden. Hingegen ist ein Zusammenhang mit Polyterpenen kaum in Abrede zu stellen. Nach älteren Arbeiten von BRUYLANTS und von BISCHOFF und NASTVOGEL (2) über Entstehung von Diterpenkohlenwasserstoffen bei der Destillation von Kolophonium, gelang es WALLACH und RHEINDORFF (3), Pinen und Dipenten aus Kolophonium bei der Destillation zu gewinnen. Nach FRANKFORTER (4) sollen ferner bei der Herstellung von Terpenhydrochloriden Nebenprodukte harziger Natur auftreten, die verschiedene Übergänge (Dipinen, Tetrapinen, Kolophen) zu den natürlichen Harzsäuren darstellen. Bedeutung besitzt der Nachweis von VESTERBERG (5), daß beim Erhitzen reiner Abietinsäure mit Schwefel das zuerst durch BAMBERGER und HOOKER (6) studierte Reten $C_{18}H_{18}$ erhalten wird. Reten ist, wie spätere Untersuchungen ergaben (7), ein Methyl-isopropylphenanthren der

Konstitution C_3H_7 · [Strukturformel mit CH_3]

Reten läßt sich durch sein Tetrabromid charakterisieren (8). Oxydation lieferte Trimellithsäure (9). Reten findet sich in Torflagern natürlich gebildet vor und dürfte hier aus Harzsäuren entstanden sein. Auch der Fichtelit (10), welcher in fossilen Coniferenstämmen in Torflagern beobachtet wurde, ist ein Retenkohlenwasserstoff $C_{18}H_{32}$, welcher als Tetradekahydro-8-methyl-2-isopropylphenanthren aufzufassen ist.

[Strukturformel: $\overset{C_3H_7}{H}\rangle$ · , H_2 H_2, H H, H_2 · $\langle{}^{CH_3}_{H}$, H_2, H_2 H, H H_2, H_2 H_2]

1) DUCOMMUN, Etude sur les acides cristall. des Abietinées. Thèse Berne 1885. — 2) BRUYLANTS, Ber. chem. Ges., *8*, 1463; *9*, 448. C. A. BISCHOFF u. O. NASTVOGEL, Ebenda, *23*, 1919 (1890). — 3) WALLACH u. TH. RHEINDORFF, Lieb. Ann., *271*, 308 (1892). — 4) G. B. FRANKFORTER, Amer. Journ. Pharm., *85*, 53 (1913). — 5) A. VESTERBERG, Ber. chem. Ges., *36*, 4200 (1903). — 6) BAMBERGER u. HOOKER, Lieb. Ann., *229*, 102 (1885). M. FORTNER, Monatsh. Chem., *25*, 443 (1904). — 7) J. E. BUCHER, Journ. Amer. Chem. Soc., *32*, 374 (1910). P. LUX, Monatsh. Chem., *29*, 763 (1908); Ber. chem. Ges., *43*, 688 (1910). — 8) A. HEIDUSCHKA u. E. SCHELLER, Arch. Pharm., *248*, 89 (1910). Retenchinon: HEIDUSCHKA u. KHUDADAD, Ebenda, *251*, 682 (1914). — 9) W. SCHULTZE, Lieb. Ann., *359*, 129 (1908). — 10) BROMEIS, Ebenda, *37*, 304 (1841). CLARK, Ebenda, *103*, 236 (1857). E. BAMBERGER u. L. STRASSER, Ber. chem. Ges., *22*, 3361 (1889). L. SPIEGEL, Ebenda, p. 3369.

So dürfte eine retenartige Verknüpfung zweier Terpenkerne bei der Konstitution der Coniferenharzsäuren im Bereiche der Wahrscheinlichkeit liegen.

Am meisten hat man sich bisher mit den Resinolsäuren aus Coniferenharzen, wenigstens in einigen ihrer Vertreter, beschäftigt, weswegen wir diese Säuren an die Spitze unserer Betrachtungen stellen wollen. Schon die älteren Chemiker arbeiteten erfolgreich über die Bestandteile der verschiedenen Kolophoniumsorten des Handels. BAUP (**1**) beschrieb eine Abietinsäure und eine Pininsäure aus Fichtenharz und französischem Kolophonium 1826. UNVERDORBEN (**2**) fand 1827 die Silvinsäure im Kiefernharz auf. LAURENT (**3**) entdeckte 1848 die Pimarsäure. Im Kiefernharz unterschied MALY (**4**) die Silvinsäure und Abietinsäure. Spätere Forschungen von EMMERLING, LIEBERMANN (**5**) zeigten, daß MALYS Silvinsäure nur unreine Abietinsäure war, und die Silvinsäure älterer Chemiker mit MALYS Abietinsäure zusammenfällt. Infolgedessen kam die Harzsäure des Kiefernharzes des deutschen und amerikanischen Kolophoniums allgemein zur Bezeichnung „Abietinsäure". Daß unter Umständen aber auch andere Bestandteile im Kolophonium vorkommen, zeigte die Auffindung von Dextropimarsäure in einer amerikanischen Kolophoniumsorte durch RIMBACH (**6**).

Abietinsäure wurde in der Folge oft untersucht (**7**), besonders ihre Abbauprodukte wurden viel studiert. Aus Pinusharzen scheint sie sehr allgemein erhalten zu werden: aus Pinus resinosa (**8**), aus Pin. insularis Endl. (**9**), Pinus clausa (**10**) und anderen Arten, außer den europäischen. Das natürliche Harz wird als glasig erstarrte mehr oder weniger verunreinigte Abietinsäure aufgefaßt (**11**). Man gewinnt sie rein aus amerikanischem Kolophonium unter vermindertem Druck destilliert; außer ihr wird ein Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{30}$ erhalten (Colophen, Abieten) (**12**), offenbar durch CO_2-Abspaltung aus Abietinsäure hervorgegangen. Die Formel der Abietinsäure ist nach zahlreichen neueren Untersuchungen: VESTERBERG, LEVY, FAHRION u. a. Forschern (**13**) mit $C_{20}H_{30}O_2$ anzunehmen. Der Schmelzpunkt liegt nach LEVY bei 170—175° (unter Zersetzung). Abietinsäure gibt nach MACH (**14**) die LIEBERMANNsche Cholestolprobe. CIAMICIAN (**15**) unterwarf Abietinsäure der Zinkstaubdestillation und erhielt dabei Naphtalin, Methylnaphtalin, Methylanthracen, Toluol und Meta-Äthylmethylbenzol. Die trockene Destillation des Kolophoniums besitzt eine ausgedehnte Literatur, auf die nicht näher eingegangen werden kann; es entstehen Terpene, Paraffinkohlenwasserstoffe, Benzolkohlenwasserstoffe, Fett-

---

1) BAUP, Schweigg. Journ., *46*, 375 (1826). — **2**) O. UNVERDORBEN, Pogg. Ann., *11*, 393 (1827). — **3**) A. LAURENT, Ann. Chim. et Phys. (2), *65*, 34 (1837); (3), *22*, 459 (1848). — **4**) R. MALY, Lieb. Ann., *129*, 94; *132*, 249; *149*, 244. — — **5**) O. EMMERLING, Ber. chem. Ges., *12*, 1441 (1879). L. LIEBERMANN, Ebenda, *17*, 1884 (1884). — **6**) E. RIMBACH, Ber. pharm. Ges., *6*, 61 (1896). — **7**) Darstellung: E. O. ELLINGSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 325 (1914). — **8**) G. B. FRANKFORTER, Ebenda, *31*, 561 (1909). — **9**) B. T. BROOKS, The Philipp. Journ. Sci., *5*, A, 229 (1910). — **10**) SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 321 (1915). — **11**) COHN, Chem.-Ztg., *40*, 791 (1916). — **12**) P. LEVY, Ber. chem. Ges., *39*, 3043 (1906); *40*, 3658 (1907). — **13**) A. VESTERBERG, Ebenda, *40*, 120 (1907). P. LEVY, Ztsch. angew. Chem., *18*, 1739 (1905); Ber. chem. Ges., *42*, 4305 (1909); Ztsch. anorgan. Chem., *81*, 145 (1913) (Classen-Festschrift). W. FAHRION, Ztsch. angew. Chem., *20*, 356 (1907); Chem. Zentr., 1902, I, 420. F. KORITSCHONER, Ebenda, p. 641. — **14**) H. MACH, Monatsh. Chem., *14*, 186 (1894); *15*, 627 (1895). — **15**) G. CIAMICIAN, Ber. chem. Ges., *11*, 269 (1878). Vgl. auch EMMERLING, l. c. 1879.

säuren (1). Auch bezüglich der Abietinsäurebestimmung in Kolophonium sei auf die Fachliteratur verwiesen (2). Auf die Abietinsäure sind wohl einige Reaktionen des Kolophoniums zurückzuführen. Bringt man das Harz mit Carbolsäure + Tetrachlorkohlenstoff zusammen und setzt die Mischung den Dämpfen von Brom + CCl_4 aus (Reagens von HALPHEN), so entsteht eine blauviolette Färbung (3). Kolophonium gibt ferner mit Methyl- oder Äthylsulfat eine Violettfärbung (4).

Abietinsäure ist eine einbasische Säure, in deren Formel zwei Doppelbindungen, eine Isopropylgruppe und wahrscheinlich das Gerüst des Reten (Phenanthren)kerns anzunehmen ist. Im näheren ist die Konstitution unsicher (5). FAHRION (6) beschrieb aus Fichtenharzrückständen „Oxyabietinsäure".

Pimarsäure wurde von LAURENT aus dem Galipotharz, französischem Kolophonium (Bordeaux-Kolophonium) von Pinus maritima angegeben, nachdem UNVERDORBEN die Harzsäure derselben Herkunft als Silvinsäure, BAUP als Pininsäure beschrieben hatte. LAURENT, der die Silvinsäure aus Straßburger Terpentin (CAILLIOT) als verschieden von der Galipotharzsäure erkannte, trug dem durch die Einführung der neuen Benennung Rechnung. CAILLIOT (7) machte die wichtige Beobachtung, daß Pimarsäure in eine Dextro- und Lävopimarsäure zerlegbar ist. VESTERBERG (8) bestätigte dies. Mit Hilfe der Natronsalze ließ sich eine stark rechtsdrehende ($\alpha_D + 72{,}5^0$) Säure, F 210—211°: Dextropimarsäure von der isomeren Lävopimarsäure: F 140—150°, $\alpha_D - 272^0$ abscheiden. Die von CAILLIOT außerdem unterschiedene „Pyropimarsäure" dürfte ein Gemenge beider Pimarsäuren gewesen sein. MACH unterschied die Pimarsäure scharf von der Abietinsäure. Trotzdem wurde die Pimarsäurefrage erst durch VESTERBERG (9) geklärt, welcher nachwies, daß die „Pimarsäure" der früheren Autoren durchaus ein Gemenge von wirklicher Pimarsäure mit viel Abietinsäure gewesen war. Galipotharz enthält sowohl beide Pimarsäuren als auch Abietinsäure. Ebenso besteht das Harz von Pinus silvestris und Picea excelsa aus Abietinsäure und Dextropimarsäure. BINDER (10) gab für das Harz von Picea vulgaris L. var. montana als Hauptbestandteil Lävopimarsäure an. Ein gutes Unterscheidungsmerkmal zwischen Pimar- und Abietinsäure liefert die Herstellung der Ammoniumsalze (11). Während Pimarsäure

---

1) Vgl. u. a. KELBE, Ber. chem. Ges., *13*, 888; *14*, 1240 (1881). LIEBERMANN, l. c. RENARD, Compt. rend., *91*, 419 (1880); *92*, 887 (1881); *94*, 727, 1652; *95*, 141, 245, 1286 (1882). Zersetzungstemperatur: C. SCHWALBE, Ztsch. angew. Chem., 18, 1852 (1905). — 2) H. REBS, Chem. Zentr., 1907, I, 997. — 3) P. FOERSTER, Ann. Chim. analyt. appl., *14*, 14 (1909). Einwirkung von Schwefelsäure: A. GRÜN, Chem. Umschau Fett- u. Harzindustrie, 26, 77 (1919). — 4) J. SANS, Ebenda, p. 40. — 5) Vgl. P. LEVY, Ztsch. anorgan. Chem., *81*, 145 (1913). TH. H. EASTERFIELD u. G. BAGLEY, Journ. Chem. Soc., *85*, 1238 (1904). P. LEVY, Ber. chem. Ges., *42*, 4305 (1909); Ztsch. angew. Chem., *18*, 1739 (1905). A. ENDEMANN, Amer. Chem. Soc., *33*, 523 (1905). A. TSCHIRCH u. B. STUDER, Arch. Pharm., *241*, 523 (1903). TSCHIRCH, Journ. Pharm. et Chim., 1. Nov. 1900. JOHANSON, Arkiv f. Kemi, 1917, Nr. 19. — 6) FAHRION, Chem. Umschau Fett- u. Harzindustrie, *22*, 97 (1915); *25*, 3 (1918). Über Löslichkeit, Säurezahl usw. von Fichten- u. Kiefernharz vgl. SCHWALBE, Ztsch. Forst- u. Jagdwes., *47*, 92 (1915). Jodzahl von Kolophonium: GRÜN u. JANKO, Chem. Umschau Fett- u. Harzindustrie, *26*, 20 (1919). Konstanten: FAHRION, Ebenda, p. 65. Lösungsmittel: PAUL, Seifensieder-Ztg., *42*, 393 (1915). Autoxydation: PAUL, Kolloid-Ztsch., *25*, 241 (1919). — 7) CAILLIOT, Ber. chem. Ges., *7*, 486 (1874). — 8) A. VESTERBERG, Ebenda, *18*, 3331 (1885); *19*, 2167 (1886); *20*, 3248 (1887). Zur opt. Isomerie: F. SCHULZ, Chem.-Ztg., *41*, 666 (1917). KNECHT u. HIBBERT, Journ. Soc. Dyers Colour., *35*, 148 (1919). — 9) VESTERBERG, Ber. chem. Ges., *38*, 4125 (1905). — 10) H. BINDER, Arch. Pharm., *252*, 547 (1914). — 11) VESTERBERG, l. c. DIETERICH u. DUCOMMUN, Chem.-Ztg., (1885), p. 1591.

nach Auflösen in heißem Ammoniak ein schön krystallisiertes Salz ergibt, entsteht bei Abietinsäure nur eine durchsichtige Gallerte. Wahrscheinlich beruhen auch die Angaben von TSCHIRCH und STUDER (1) über „isomere Abietinsäuren" des amerikanischen Kolophoniums auf der gleichzeitigen Gegenwart von Abietinsäure und Dextropimarsäure. Die Pimarsäure ist ein Isomeres der Abietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$, und stellt eine einbasische Säure mit einer Doppelbindung dar (2). Im übrigen ist ihre Konstitution unbekannt. In welchem Verhältnis Abietinsäure und Pimarsäure zueinander stehen, ist völlig dunkel, und ebenso bestehen große Unsicherheiten darüber, ob man berechtigt ist anzunehmen, daß diese Säuren noch in der lebenden Pflanze gebildet werden. Nach neueren Untersuchungen von KLASON und KÖHLER, SCHKATELOW, LESKIEWICZ (3) hat es den Anschein, als ob im Harze primär leicht oxydable Säuren vorhanden wären, aus denen speziell Abietinsäure erst nachträglich entsteht. Leider verwirrt die nicht einheitliche Nomenklatur der einzelnen Forscher die Sachlage noch mehr. Nach KÖHLER wären die primär im Fichtenharz vorkommenden Harzsäuren, von denen zwei zu unterscheiden sind, als Sapinsäuren, α und β, zu bezeichnen. Sie kommen im Sommer und Winter in verschiedenem Mengenverhältnis im Harz vor. Aus ihnen gehen α- und β-Kolophonsäure $C_{20}H_{30}O_2$ hervor. Abietinsäure, Silvinsäure, Pininsäure und Kolopholsäure der Autoren wären Gemische aus Sapinsäuren, Kolophonsäuren und anderen Säuren. VESTERBERG meint, daß α-Kolophonsäure mit der Linksform der Pimarsäure identisch sein könnte. In der Tat fand KÖHLER Lävopimarsäure allgemein im Fichtenharz; ja eine Winterharzprobe aus den Schweizer Alpen erwies sich KÖHLER (4) als reine Lävopimarsäure. Die Lävopimarsäure soll aber nach diesem Forscher erst beim Erhitzen α-Kolophonsäure geben. Kolophonsäure würde eher mit Abietinsäure zusammenfallen.

SCHKATELOW hat ganz andere Auffassungen. Er isolierte aus frischen Harzsäften europäischer und sibirischer Coniferen, wie aus Kolophoniumsorten drei Harzsäuren in krystallinischem Zustande, die er Silvinsäuren nennt: α-Silvinsäure, F 143—144°, α_D —73,67°; β-Silvinsäure von der Zusammensetzung der Abietinsäure, F 160°, α_D—92,5°; γ-Silvinsäure F 179—180°, optisch inaktiv (identisch mit Pyromarsäure von LAURENT). Aus der Mutterlauge roher β-Silvinsäure gewann er später aber auch noch rechtsdrehende d-Silvinsäure. Die Silvinsäuren werden von einer gelben amorphen Harzsäure begleitet, in die sie durch Oxydation übergehen; dieser Stoff wird als die Pininsäure von UNVERDORBEN angesehen. Alle drei Silvinsäuren dürften nach der Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{20}H_{30}O_3$ haben.

LESKIEWICZ endlich nennt SCHKATELOWS α-Silvinsäure Sapinsäure. Er macht darauf aufmerksam, daß dieselbe beim Erhitzen ihre Linksdrehung vermindert. Durch HCl-Behandlung wird aus ihr SCHKATELOWS β-Silvinsäure, welche von der Sapinsäure verschieden ist. Beide Säuren

---

1) TSCHIRCH u. STUDER, Arch. Pharm., *241*, 495 (1903). — 2) L. TSCHUGAEFF u. P. TEEARU, Ber. chem. Ges., *46*, 1769 (1913). Lävopimarsäure: J. KÖHLER, Ark. för Kemi, Min. och Geol., *4*, Nr. 5 (1911). — 3) P. KLASON u. J. KÖHLER, Journ. prakt. Chem., *73*, 337 (1906). J. KÖHLER, l. c. 1911. A. SCHKATELOW, Monit. Sci. (4), *22*, I, 217; II, 548 (1908). ST. LESKIEWICZ, Journ. prakt. Chem., *81*, 403 (1910). Über rechtsdrehende „Isosilvinsäure": F. SCHULZ, Chem. Rev. Fett- u. Harzindustrie, *16*, 186 (1909). Angebl. wasserlösliche Harzsäure aus amerikan. Kolophonium: L. PAUL, Ebenda, *21*, 5 (1914). Pininsäure u. Sylvinsäure aus amerikan. Kolophonium: L. PAUL, Seifensied.-Ztg., *42*, 237 (1915); Ebenda, p. 640; Kolloid-Ztsch., *21*, 115 (1917); Ebenda, p. 148 u. 176; Seifenfabrikant, *36*, 545 (1916). — 4) J. KÖHLER, Journ. prakt. Chem., *85*, 523 (1912).

geben aber dieselbe l-Kolophonsäure, welche mit α-Kolophonsäure KÖHLER-KLASONS zusammenfällt. Alle drei Säuren haben die Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Nach allem darf man also vermuten, daß ursprünglich leichtoxydable und isomerisierbare Säuren (Sapinsäure) vorhanden sind, aus denen die Säuren, die der Abietin- und Pimarsäure zugrundeliegen, hervorgehen. Jede Arbeitsmethode muß daher notgedrungen zu anderen Isomerengemischen führen, und nur um dies zu zeigen seien noch andere Analysenergebnisse von Coniferenharzen angeschlossen. Bemerkt sei, daß die von TSCHIRCH in der Regel eingehaltene Methode eine Fraktion durch Extraktion mit 1% Ammoniumcarbonat, eine folgende durch Extraktion mit 1% oder 3% Sodalösung gewinnt; die Sodafraktion wurde durch Bleiacetatfällung in zwei weitere Anteile geschieden (1).

Bordeaux-Terpentin: nach TSCHIRCH und BRÜNING (2) 50% des Gesamtharzes bestehend aus den amorphen α- und β-Pimarolsäuren $C_{18}H_{26}O_2$, wovon die α-Säure mit Blei fällbar ist; ferner Pimarinsäure $C_{14}H_{22}O_2$ und optisch inaktive Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$. — Terpentin von Pinus austriaca: nach TSCHIRCH und G. SCHMIDT (3) 25% amorphe Laricopininsäure $C_{21}H_{30}O_3$; 34% krystallinische Laricopinonsäure $C_{20}H_{28}O_4$. — Pinus halepensis: nach TSCHIRCH und H. SCHULZ (4) amorphe Halepopininsäure $C_{21}H_{32}O_3$; krystallinische Halepopinolsäure $C_{17}H_{26}O_2$; amorphe Halepopinitolsäure $C_{16}H_{26}O_2$. Hingegen gibt REUTTER (5) an: Halepininsäure $C_{21}H_{40}O_4$, α-Halepinolsäure $C_{34}H_{50}O_4$, β-Halepinolsäure $C_{18}H_{28}O_4$ und krystallinische Haleponinsäure $C_{18}H_{28}O_2$ oder $C_{37}H_{58}O_4$. — Pinus brutia, Harz, untersucht von REUTTER (6). — Pinus Jeffreyi Murr.: nach LEUCHTENBERGER (7): 4% amorphe α-Jeffropininsäure $C_{10}H_{14}O_2$; amorphe β-Jeffropininsäure $C_{12}H_{18}O_2$, 9%; α-Jeffropinolsäure $C_{14}H_{20(22?)}O_2$, amorph, zu 35%; die isomere β-Jeffropinolsäure zu 38,2%. — Harze der Pinus palustris und heterophylla: HERTY und DICKSON (8). — Harz von Pinus cambodgiana: nach WICHMANN (9) neben 20% ätherischem Öl 14% amorphe Cambopinensäure $C_{11}H_{18}O_2$; amorphe Cambopinonsäure $C_{16}H_{24}O_2$. — Harz von Pinus Pinea: nach REUTTER (10) 18% Pineinsäure $C_7H_{14}O_4$ und amorphe Pineolsäure $C_{18}H_{28}O_3$. — Der Harzbalsam der californischen Pinus Sabiniana enthält ganz abweichend weder Pinen noch eine Harzsäure der Abietingruppe, sondern vorwiegend n-Heptan (11).

Im russischen weißen Pech, dessen Abstammung von Abies pichta (Fisch) hergeleitet wird, fanden TSCHIRCH und KORITSCHONER (12) als Hauptbestandteil α- und β-Beljiabietinolsäure $C_{16}H_{24}O_2$, durch alkoholische Bleiacetatlösung von einander trennbar; 4—5% Beljiabieninsäure $C_{13}H_{20}O_2$; 3% krystallisierbare Beljiabietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$. — Fichtenterpentin aus dem Schweizer Jura: nach TSCHIRCH und BRÜNING (13) 2—3% Piceapimarinsäure $C_{13}H_{20}O_2$, amorph, durch Ammoniumcarbonat extrahiert; 1,5—2%

---

1) Hierzu L. PAUL, Kolloid-Ztsch., *24*, 95 (1919); Ebenda 129. — 2) TSCHIRCH u. E. BRÜNING, Arch. Pharm., *238*, 630, 641 (1900). — 3) TSCHIRCH u. G. SCHMIDT, Ebenda, *241*, 570 (1903). — 4) A. TSCHIRCH u. H. SCHULZ, Ebenda, *245*, 156 (1907). — 5) L. REUTTER, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *51*, 245 (1913); Journ. Pharm. et Chim (7), *6*, 497 (1912). Nach VÈZES, Bull. Soc. Chim. (4), 931 (1909) im Harzbalsam der Aleppokiefer 80% d-Pinen. — 6) L. REUTTER, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *51*, 492 (1913). — 7) C. LEUCHTENBERGER, Arch. Pharm., *245*, 701 (1908). — 8) CH. H. HERTY u. W. S. DICKSON, Journ. Eng. Ind. Chem., *4*, 495 (1912). — 9) A. WICHMANN, Arch. Pharm., *250*, 472 (1912). — 10) L. REUTTER, Journ. Pharm. et Chim. (7), *6*, 494 u. 497 (1912). — 11) E. KREMERS u. FR. RABAK, Pharm. Rev., *25*, 212 (1907). — 12) TSCHIRCH u. F. KORITSCHONER, Arch. Pharm., *240*, 584 (1902). TSCHIRCH, Ebenda, H. 9. — 13) TSCHIRCH u. BRÜNING, Ebenda, *238*, 616 (1900).

krystallinische Piceapimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$ optisch inaktiv, mit Pimarsäure identisch; 50% α- und β-Piceapimarolsäure $C_{25}H_{44}O_2$, amorph, durch Bleifällung trennbar. — Harz der siebenbürgischen Fichte: nach TSCHIRCH und KOCH (1) 3% Picipimarinsäure, amorph, $C_{12}H_{20}O_2$, mit Ammoniumcarbonat extrahiert; 2% Picipimarsäure mit Sodalösung gewonnen, krystallisiert, $C_{20}H_{30}O_2$, F 145°, optisch inaktiv; 47% amorphe α- und β-Picipimarolsäure $C_{18}H_{28}O_2$. — Im „Straßburger Terpentin“ aus den harzhaltigen Rindenbeulen von Abies pectinata unterschieden TSCHIRCH und WEIGEL (2) 8 bis 10% amorphe Abieninsäure $C_{13}H_{20}O_2$; 2% krystallinische Abietolsäure, der Abietinsäure nahestehend, $C_{20}H_{28}O_2$; α- und β-Abietinolsäure $C_{16}H_{24}O_2$ zu 46—50%. — Im Canadabalsam von Abies balsamea nach TSCHIRCH und BRÜNING (3) 13% Canadinsäure (Ammoniumcarbonatlösung), amorph, $C_{19}H_{34}O_2$; 0,3% krystallinische Canadolsäure $C_{19}H_{28}O_2$, deren Alkohollösung zum Unterschiede von Abietinsäure durch alkoholisches Bleiacetat nicht gefällt wird; 48—50% amorphe α- und β- Canadinolsäure $C_{19}H_{30}O_2$. — Abies cephalonica: nach EMMANUEL (4) Elatsäure $C_8H_{12}O_2$; Elatinsäure $C_{12}H_{18}O_2$ und Elatinolsäure $C_8H_{14}O_2$. — Im Harz von Pseudotsuga Douglasii nach FRANKFORTER (5) eine krystallisierende Säure $C_{17}H_{24}O_2$, F 143,5 bis 144,5°. — Cedrus libani: nach REUTTER (6) Cedrinsäure $C_{19}H_{16}O_2$ und Cedrenolsäure $C_{54}H_{86}O_5$, amorph. — Larix decidua: nach TSCHIRCH und WEIGEL (7) 4—5% krystallinische Laricinolsäure $C_{20}H_{30}O_2$ und 60% amorphe α- und β-Larinolsäure $C_{18}H_{26}O_2$. — Die im Bernstein vorkommende Harzsäure, die an Borneol gebundene Succinoabietinsäure $C_{80}H_{120}O_5$ von AWENG (8) ist nach TSCHIRCH und DE JONG (9) ein Gemisch, welches in Succoxyabietinsäure und Succinabietolsäure getrennt wurde.

Pimarsäure kommt nach HENRY (10) auch im Sandarakharz von Callitris quadrivalvis vor, und es dürfte die Sandaracolsäure $C_{45}H_{66}O_7$ von TSCHIRCH und BALZER (11) nach diesem Autor unreine Pimarsäure gewesen sein. Einer anderen Harzsäure aus Sandarak, der Callitrolsäure, gaben TSCHIRCH und BALZER die Formel $C_{30}H_{48}O_5$, HENRY $C_{65}H_{84}O_8$. Pimarsäure (Sandaracolsäure) ist der Hauptbestandteil dieses Harzes (85%). Spätere Angaben von TSCHIRCH und WOLFF (12) über Sandarac-Bestandteile lauten auf Sandaracinsäure $C_{22}H_{34}O_3$ (vielleicht auch 36 oder 38 H-Atome), Sandaracinolsäure $C_{24}H_{36}O_3$, beide amorph, und die krystallinische optisch inaktive Sandaracopimarsäure $C_{19}H_{28}O_2$ oder $C_{20}H_{30}O_2$ oder $C_{20}H_{32}O_2$. — Den australischen Sandarac untersuchte SMITH (13). — Im Harz aus dem Kernholz von Dacrydium cupressinum fanden EASTERFIELD und ASTON (14) 75% einer krystallisierenden Säure $C_{16}H_{20}O_3$: Rimusäure, F 192—193°. Aus dem Stammharz von Podocarpus cupressina beschrieb OUDEMANS (15) die Podocarpinsäure $C_6H_2(OH)(COOH) \cdot CH_3 \cdot C_9H_{15}$, F 185°, rechtsdrehend, schwache Cholestolreaktion. — Das Harz der Araucaria-Arten

---

1) TSCHIRCH u. M. KOCH, Arch. Pharm., *240*, 272 (1902). — 2) TSCHIRCH u. G. WEIGEL, Ebenda, *238*, 411 (1900). — 3) TSCHIRCH u. BRÜNING, Ebenda, p. 487. — 4) E. J. EMMANUEL, Ebenda, *250*, 104 (1912). — 5) G. B. FRANKFORTER u. H. BROWN, Chem.-Ztg., *36*, 1222 (1912). — 6) L. REUTTER, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *51*, 472 (1913). — 7) TSCHIRCH u. G. WEIGEL, Arch. Pharm., *238*, 387 (1900). — 8) E. AWENG, Ebenda, *232*, 660 (1895). — 9) TSCHIRCH u. DE JONG, Ebenda, *253*, 290 (1915). — 10) A. TH. HENRY, Journ. Chem. Soc., *79*, 1144 (1901). — 11) TSCHIRCH u. A. BALZER, Arch. Pharm., *234*, 289 (1896). UNVERDORBEN, Schweigg. Journ., *60*, 82 (1830). — 12) TSCHIRCH u. M. WOLFF, Arch. Pharm., *244*, 684 (1906). — 13) H. G. SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind., *30*, 1353 (1912). — 14) T. H. EASTERFIELD u. ASTON, Chem. Zentr. (1903), II, 375. — 15) A. C. OUDEMANS jun., Lieb. Ann., *170*, 213 (1873).

wäre nach HECKEL (1) ein Gummiharz, etwa zur Hälfte aus Gummi bestehend. SMITH (2) konstatierte im Secrete von Araucaria Cunninghami 47% Harz, 8% Gummi und 3,8% ätherisches Öl; es ist stets manganhaltig; darin zwei Harzsäuren, eine krystallinische Säure $C_{21}H_{32}O_3$, F 234—235°, rechtsdrehend: Dundathsäure zu 14,5%; zu 60% eine Säure $C_{20}H_{30}O_2$, F 84—85°, linksdrehend. Dundathsäure fand sich ferner im Balsamharz von Agathis robusta zu 16% neben 73% einer rechtsdrehenden Säure $C_{19}H_{28}O_3$. Im Harz von Agathis australis Salisb. fanden TSCHIRCH und NIEDERSTADT (3): 1,5% krystallinische Kaurinsäure $C_{10}H_{16}O_2$, F 192°, der Podocarpinsäure ähnlich; 50% α- und β-Kaurolsäure $C_{12}H_{20}O_2$; 21% Kaurinolsäure $C_{17}H_{34}O_2$, amorph, sowie die Kauronolsäure $C_{12}H_{24}O_2$. Agathis Dammara Rich. liefert Manila-Kopalharz. Darin fanden TSCHIRCH und KOCH (4) 80% Harzsäuren: 4% krystallinische Mankopalinsäure $C_8H_{12}O_2$ gibt Phytosterinreaktionen; Mankopalensäure $C_8H_{14}O_2$, amorph; 75% α- und β-Mankopalsäure $C_{10}H_{18}O_2$. Auch nach FREER überwiegen im Manilakopal amorphe Harzsäuren. RICHMOND (5) berichtet über eine krystallinische einbasische Säure $C_{10}H_{15}O_2$, F 185—187°, und eine amorphe Säure $C_{22}H_{34}O_4$ aus Manilakopal.

Reich an Harzsäuren sind sodann viele Harze von Leguminosen. Im Zanzibarkopal (von Trachylobium mossambicense Kl.) fanden TSCHIRCH und STEPHAN (6) 80% Trachylolsäure $C_{56}H_{88}O_8$, durch Bleiacetat fällbar und 4% Isotrachylolsäure $C_{56}H_{85}(OH)(COOH)_2$. Alle Kopalharze bestehen größtenteils aus freien Resinolsäuren vom Charakter von Oxysäuren und wenigen Prozenten Resen. Westafrikanischer Kopal von Angola (Stammpflanze unbekannt) ergab Angokopalolsäure $C_{23}H_{36}O_3$; Kamerun-(Copaifera-)Kopal eine Resinolsäure $C_{21}H_{36}O_3$ (7). ENGEL (8) isolierte aus Kongokopal (Copaifera, vielleicht auch Cynometra) Kongokopalsäure $C_{19}H_{30}O_2$; Kongokopalolsäure $C_{22}H_{34}O_3$. Benguelakopal (Abstammung unsicher) ergab Bengukopalsäure $C_{19}H_{30}O_2$ und Bengukopalolsäure $C_{21}H_{32}O_3$. Sierra-Leone-Kopal von Copaifera Guibourtiana Bth. lieferte WILLNER (9) drei amorphe Säuren: 20% Leonekopalsäure $C_{25}H_{48}O_3$; 30% Leonekopalolsäure $C_{21}H_{38}O_2$ und 15% Leonekopalinsäure $C_{14}H_{24}O_2$. Der Loangokopal (unbestimmter Abstammung) ergab α-Loangokopalsäure $C_{20}H_{36}O_2$ zu 18%; β-Loangokopalsäure $C_{15}H_{30}O_2$ zu 12% und Loangokopalolsäure $C_{18}H_{34}O_2$ zu 25% an Rohprodukt zweier Modifikationen. Analoge Ergebnisse lieferte die Untersuchung von KAHAN (10) über Benin- und Accrakopal, deren Abstammung nicht bekannt ist und die Bearbeitung von Hymenaea-

---

1) E. HECKEL, Just (1901), II, 53; Compt. rend., *105*, 359 (1887); *109*, 382 (1889). — 2) H. G. SMITH, Journ. Soc. Chem. Ind., *30*, 1353 (1912). — 3) TSCHIRCH u. NIEDERSTADT, Arch. Pharm., *239*, 145 (1901). Kaurikopal: CH. COFFIGNIER, Bull. Soc. Chim. (4), *5*, 289 (1909). — 4) TSCHIRCH u. M. KOCH, Ebenda, *240*, 202 (1902). Manila- u. Pontianakkopal: CH. COFFIGNIER, Bull. Soc. Chim. (4), *3*, 453 (1908). Nach P. C. FREER, The Philipp. Journ. Sci., *5*, A, 171 (1910), spalten die Harzsäuren des Agathiskopal schon bei gewöhnlicher Temperatur CO_2 ab. — 5) GEO. F. RICHMOND, The Philipp. Journ. Sci., *5*, A, 177 (1910). B. T. BROOKS, Ebenda, p. 203, 219 (1910). — 6) TSCHIRCH u. STEPHAN, Arch. Pharm. *234*, 552 (1896). Ältere Lit.: UNVERDORBEN, Schweigg. Journ., *59*, 460 (1830). H. SCHWARZ, Dingl. polyt. Journ., *227*, 374 (1878). Kopalöle: L. SCHMOELLING, Chem.-Ztg., *29*, 955 (1905). Übersicht: BOTTLER, Chem. Rev. Fett- u. Harzindustrie, *13*, 1, 51 (1906). Fossiler Javakopal: K. DIETERICH, Pharm. Post, *38*, 551 (1905). — 7) H. RACKWITZ, Arch. Pharm., *245*, 415 (1907). — 8) A. ENGEL, Ebenda, *246*, 293 (1908). Über Chloreinwirkung auf harte Kopale: COFFIGNIER, Bull. Soc. Chim. (4), *15*, 780 (1914). — 9) M. WILLNER, Arch. Pharm., *248*, 265, 285 (1910). D. SPENCE u. E. S. EDIE, Liverpool Univ. Inst. Commerc. Res. in the Tropics Journ. Repr., Nr. 5 (1908). — 10) M. KAHAN, Arch. Pharm., *248*, 433 (1910).

Kopalharzen aus Brasilien und Columbien durch MACHENBAUM (1). Auch Dipteryx odorata liefert Kopalharz (2). Aus den Copaivabalsamsorten des Handels stellten schon ältere Autoren, besonders SCHWEITZER (3), krystallinische Harzsäuren dar. Nach TSCHIRCH und KETO (4) scheinen die Copaivaharzsäuren in ihrem Verhalten den Coniferenharzsäuren ähnlich zu sein. Es wurden aus „Maracaibobalsam" isoliert: β-Metacopaivasäure $C_{22}H_{324}O$, gibt die LIEBERMANNsche Cholestolprobe; aus „Parabalsam" Paracopaivasäure $C_{20}H_{32}O_2$ und Homoparacopaivasäure $C_{18}H_{28}O_3$; aus afrikanischem Illurinbalsam 2—3% Illurinsäure $C_{20}H_{28}O_3$. Ob diese Säuren tatsächlich der Pimarsäure nahestehen, ist jedoch nicht bekannt. — Harzsäuren aus dem Secret der Früchte von Copaifera Mopane Kirk.: MAI und RATH (5). — Balsam von Hardwickia pinnata Rxb.: nach WEIGEL (6) 48,5% ätherisches Öl, 48,3% Hardwickiasäure, 3,2% Resen; dem Copaivabalsam sehr ähnlich. — Der von HART (7) in der Wurzelrinde von Piscidia erythrina entdeckte toxische Bestandteil „Piscidin" scheint gleichfalls wesentlich aus Harzsäuren zu bestehen. FREER und CLOVER (8) unterschieden die zweibasische Piscidinsäure $C_{11}H_{12}O_7$, welcher sie aliphatische Natur zuschrieben, und zwei andere krystallisierbare Stoffe $C_{23}H_{20}O_7$ und $C_{22}H_{18}O_6$, beide zwei CH_3O-Gruppen enthaltend.

In Macis fanden TSCHIRCH und SCHKLOWSKY (9) Macilensäure $C_{14}H_{26}O_2$, eine Säure $C_{14}H_{28}O_2$ und Macilolsäure, die als einbasische Oxysäure $C_{20}H_{40}O_3$ angegeben wird.

Gambodjasäure ist der färbende Bestandteil des Gummiguttiharzes: 72% Gehalt, bildet rote amorphe Massen, angebliche Zusammensetzung $C_{20}H_{24}O_4$. In der Kalischmelze erhielten HLASIWETZ und BARTH (10) daraus Essigsäure, Buttersäure, Brenzweinsäure, Isuvitinsäure und Phloroglucin. Neuere Untersuchungen über Gambodjasäure stammen von LIECHTI und von TASSINARI (11). Mangostin $C_{23}H_{24}O_6$, krystallisierbar, in den Fruchtschalen von Garcinia Mangostana, nach HILL (12) „ein den Harzen verwandter Stoff". Maesua ferrea L.: nach BOORSMA (13) eine giftige Harzsäure in den Samen. — Über die Harzsäuren aus Mastixharz von Pistacia Lentiscus L. haben JOHNSTON, HLASIWETZ, HARTSEN und FLÜCKIGER (14) berichtet. Über das Harz von Pistacia Terebinthus: Chiosterpentin, WIGNER (15). Harzsäuren der Pistacia Terebinthus aus Palästina: REUTTER (16). Im Secrete von Mangifera indica nach HOOPER (17) 14,68% Gummi und 79,16% Harz. —

---

1) ST. MACHENBAUM, Arch. Pharm., *250*, 6 (1912). — 2) HECKEL, J. DE CORDEMOY u. SCHLAGDENHAUFFEN, Annal. Inst. Colon. Marseille (2), II, 71 (1904). — 3) G. SCHWEITZER, Pogg. Ann., *17*, 487 (1829); *21*, 172 (1831). H. FEHLING, Lieb. Ann., *40*, 110 (1841). STRAUSS, Ebenda, *148*, 148 (1868). Copaivabalsam: DEUSSEN, Arch. Pharm., *252*, 590 (1914). — 4) TSCHIRCH u. KETO, Ebenda, *239*, 548 (1901). TSCHIRCH, Verhandl. Naturf. Ges. (1901), II, *2*, 639. L. VAN ITALLIE, Journ. Pharm. et Chim., *20*, 337 (1905). — 5) C. MAI u. C. RATH, Arch. Pharm., *243*, 426 (1905). — 6) G. WEIGEL, Pharm. Zentr. Halle, *47*, 773 (1906). D. HOOPER, Pharm. Journ. (4), *24*, 4 (1907). — 7) E. HART, Ber. chem. Ges., *16*, 1503 (1883). SWATERS, Chem. Zentr. (1896), II, 397. — 8) P. C. FREER u. A. M. CLOVER, Chem. Zentr. (1901), II, 41. — 9) TSCHIRCH u. SCHKLOWSKY, Arch. Pharm., *253*, 102 (1915). — 10) HLASIWETZ u. BARTH, Lieb. Ann., *138*, 68. — 11) P. R. LIECHTI, Arch. Pharm., *229*, 426 (1891). TASSINARI, Gazz. chim. ital., *26*, II, 248 (1896). — 12) J. R. HILL, Journ. Chem. Soc., *107*, 595 (1915). — 13) W. G. BOORSMA, Chem. Zentr. (1905), II, 976. — 14) JOHNSTON, Philos. Transact. (1839), p. 132. HLASIWETZ, Lieb. Ann., *143*, 312 (1867). HARTSEN, Ber. chem. Ges., *1*, 316 (1867). FLÜCKIGER, Arch. Pharm., *219*, 170. Mastixharz: L. E. ANDÉS, Chem. Rev. Fett- u. Harzindustrie, *14*, 190 (1907). — 15) G. W. WIGNER, The Analyst (1880), p. 112. — 16) L. REUTTER, Schweiz. Woch.sch. Chem. u. Pharm., *51*, 537 (1913). — 17) D. HOOPER, Pharm. Journ. (4), *24*, 718 (1907).

Boswellinsäure bildet nach TSCHIRCH und HALBEY (1) 33% des Weihrauchharzes: amorph, $C_{32}H_{52}O_4$. Aus der Heerabol-Myrrhe wurden angegeben die ätherlöslichen α-, β-, γ-Commiphorsäuren, die beiden ersten $C_{14}H_{18}O_4$, die dritte $C_{17}H_{22}O_5$, und Commiphorinsäure $C_{28}H_{36}O_8$; die ätherunlöslichen α- und β-Heerabomyrrhololsäure $C_{15}H_{22}O_7$ und $C_{25}H_{32}O_6$, alle einbasisch, amorph; Myrrholsäure $C_{17}H_{22}O_5$, gelbe Krystalle, F 236°, nicht phenolisch (2). Über die aus verschiedenen Elemiharzen von den Burseraceengattungen Canarium, Amyris, Protium zu erhaltenden Harzsäuren haben TSCHIRCH, CREMER und SAAL berichtet (3). Alle diese Harze enthalten außerdem die schon erwähnten Amyrine von VESTERBERG, primäre Alkohole der Zusammensetzung $C_{30}H_{50}O$. Die Elemiharzsäuren, von denen aus den Handelselemisorten eine größere Zahl dargestellt werden konnte, lassen sich nach TSCHIRCH in mehrere Gruppen einreihen. Die Elemin- und Isoeleminsäuren haben die Zusammensetzung $C_{39}H_{56}O_4$; erstere krystallisieren und werden durch 1%ige Sodalösung abgetrennt. Letztere sind amorph und werden durch 1%iges Ammoniumcarbonat ausgeschüttelt. Die Elemi- und Isoelemisäuren, von denen nur erstere krystallisieren, entsprechen der Formel $C_{37}H_{56}O_4$. Manche der im einzelnen unterschiedenen Säuren dürften sich als identisch erweisen. — Das „Harz" von Cochlospermum Gossypium enthält nach H. ROBINSON (4) die amorphe α-Cochlosperminsäure $C_{34}H_{54}O_{30}$, mit Wasser gelatinierend ohne Lösungen zu bilden; nach der Hydrolyse mit verdünnter H_2SO_4 erhält man die zweibasische Gondinsäure, amorph, $C_{23}H_{26}O_{21}$, wasserlöslich, neben Xylose und wahrscheinlich Galactose. Cochlosperminsäure dürfte den Gummisäuren (Bd. I, p. 676), nicht den Harzsäuren zuzurechnen sein. — Die Harze der Dipterocarpaceen, wozu die meisten „Dammar"-Sorten des Handels zählen, enthalten, wie GRAF (5) fand, zum größten Teile Resene und nur wenig Harzsäuren. TSCHIRCH und GLIMMANN (6) geben 23% Dammarolsäure $C_{56}H_{80}O_8$ an, welche vielleicht der Trachylobsäure aus Zanzibarkopal $C_{56}H_{88}O_8$ nahesteht. — Harzsäure aus kretischem Ladanum-(Cistus)harz: EMMANUEL (7). — Harzsäure aus Galbanum: $C_{20}H_{30}O_3$, KÜYLENSTJERNA (8). Kolophoniumartiges Harz aus der Umbellifere Azorella compacta, Clarettaharz: DIETERICH (9).

Im Harzfirniß jugendlicher Blätter von Alnus glutinosa wiesen H. u. A. EULER (10) außer zwei Harzalkoholen auch zwei Harzsäuren nach: Glutinolsäure $(C_{28}H_{48}O_5)_x$ gibt die Cholestolreaktion. Ebenso wie die Glutinsäure $C_{28}H_{44}O_7$ amorph.

Vom Hopfenharz wurden zwei Harzsäuren angegeben, bezüglich welcher die älteren Untersuchungen von ISSLEIB, BUNGENER, GRESHOFF, HAYDUCK, SEYFFERT und ANTROPOFF (11), sowie die neueren Arbeiten von

---

1) TSCHIRCH u. HALBEY, Arch. Pharm., *236*, 487 (1898). Boswellia serrata: Anonym, Bull. Imp. Inst. Lond., *17*, 159 (1919). — 2) O. v. FRIEDRICHS, Ebenda, *243*, 641 (1905); *245*. 427 (1907). Über Myrrhe ferner W. LENZ u. F. HERRMANN, Arbeit. pharm. Inst. Berlin. *9*, 230 (1913). — 3) TSCHIRCH u. J. CREMER, Arch. Pharm., *240*, 293, 321 (1902). TSCHIRCH u. O. SAAL, Ebenda, *241*, 149 (1903); *242*, 348, 352, 366 (1904). Frühere Angaben: BURI. Ebenda, *212*, 385 (1878). — 4) H. H. ROBINSON, Journ. Chem. Soc., *89*, 1496 (1906). — 5) B. GRAF, Arch. Pharm.. *227*, 97 (1889). Dammarharz: CH. COFFIGNIER, Bull. Soc Chim. (4) *9*, 549 (1911). — 6) TSCHIRCH u. GLIMMANN, Arch. Pharm., *234*, 587 (1896). Ältere Lit.: DULK, Journ. prakt. Chem., *45*, 16 (1848). THOMSEN, Lieb. Ann., *47*, 351 (1843). LUCANUS, Schweigg. Journ., *56*, 60 (1829). — 7) E. J. EMMANUEL, Arch. Pharm., *250*, 111 (1912). — 8) K. G. v. KÜYLENSTJERNA, Ebenda, *242*, 533 (1904). — 9) K. DIETERICH, Verhandl. Naturf. Ges. (1906), II, *1*, 212. — 10) H. u. A. EULER, Ber. chem. Ges., *40*, 4760 (1907). — 11) M. ISSLEIB, Arch. Pharm., *216*, 315 (1880). H. BUNGENER, Chem. Zentr. (1886), p. 627; (1891), II, 710. GRESHOFF, Ebenda (1888), I, 834. M. HAYDUCK, Ebenda, (1889), I, 20. H. SEYFFERT (1892),

BAMBERGER und LANDSIEDL, BARTH, LINTNER und SCHNELL, WÖLLMER u. A. (1) zu vergleichen sind. Die α-Hopfenbittersäure oder LINTNERS Humulon bildet 2—6%, die β-Hopfenbittersäure, Lupulinsäure, WÖLLMERS Lupulon 8—12%, ein γ-Harz 2—4% des Materials. Das Humulon, dessen Formel früher mit $C_{20}H_{28}$ oder $_{30}O_5$ angegeben wurde, aber nach WÖLLMER mit $C_{21}H_{30}O_5$ anzunehmen ist, krystallisiert, F 65—66,5°, gibt in alkoholischer Lösung eine rotviolette Eisenreaktion, reduziert ammoniakalische Silberlösung, bildet charakteristische zweibasische Salze mit Schwermetallen. Alkalispaltung ergibt Humulinsäure (eine Ketosäure $C_{15}H_{22}O_4$), Isobutyraldehyd, Essigsäure und eine Säure $C_6H_{10}O_2$. Die Reduktion von Humulon ergibt Dimethyläthylmethan und eine gelbe Substanz $C_{16}H_{24}O_5$. — Von Betula wurde durch KOSMANN (2) die Betuloretinsäure $C_{36}H_{66}O_5$ angegeben, als weißer Belag auf jungen Trieben und Blättern entwickelt, F 94°. Nach GRASSER (3) ist das Harz aus ganz jungen Birkenblättern als Butylester einer Betuloretinsäure $C_{36}H_{62}O_5$ aufzufassen. Das in der Oberhaut der Birke schon von LOWITZ (4) beobachtete Betulin wird zu 10—12% Ausbeute aus der Rinde durch heißen Alkohol extrahiert und aus Äther krystallisiert erhalten; es ist auch sublimierbar. Nach HAUSMANN (5) ist es ein zweiwertiger Alkohol $C_{36}H_{60}O_3$. PATERNÒ (6) erhielt daraus bei der Destillation mit P_2O_5 einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$, Kp. 245—250°; so dürfte das Betulin den Resinolen beizuzählen sein. — Eine krystallisierte Rübenharzsäure $C_{22}H_{36}O_2 . H_2O$ stellten ANDRLIK und VOTOČEK (7) aus Zuckerrübe dar. — Aus den harzreichen Balanophoraceen wurde durch PECKOLT (8) aus Scybalium fungiforme Sch. u. Endl. eine krystallinische Scybalinsäure gewonnen. — Zu den Harzen werden endlich noch einige toxische Substanzen gestellt: Kawaharze aus der Wurzel von Piper methysticum (9). Angeblich wirken auch Harze aus Zygadenus venenosus toxisch (10).

Harzsäuren aus dem Harz der Tabakblätter gewann DEGRAZIA (11). Eine angeblich wirksame Harzsäure aus Digitalisblättern beschrieb SHARP (12).

4. Resene.

Dies sind die gegen chemische Eingriffe resistentesten Harzbestandteile. Sie sind weder Ester, noch Lactone, enthalten weder Phenol- noch Alkoholhydroxyle, noch COOH-Gruppen. Viele geben Phytosterinreaktion. Die Formeln sind unsicher. Manche scheinen in die Reihe der Phytosterine hineinzupassen, doch ist Sicheres nicht bekannt. TSCHIRCH dachte an Beziehungen zu Oxyterpenen oder Oxypolyterpenen. Sie wurden meist nur

I, 891; (1896), I, 448. BAMBERGER u. LANDSIEDL, Ebenda (1902), II, 745. Quant. Bestimmung des Hopfenharzes: WINGE u. JENSEN, Compt. rend. Carlsberg, *11*, 116 (1914). Hopfenaroma: J. SCHMIDT, Ebenda, p. 149. Lupulingehalt: SCHMIDT, Ebenda, p. 165, 330; Ztsch. ges. Brauwes., *39*, 229 (1916).

1) G. BARTH, Ztsch. ges. Brauwes., *23*, 509 (1900). C. J. LINTNER u. J. SCHNELL, Ebenda, *27*, 666 (1904). WÖLLMER, Ber. chem. Ges., *49*, 780 (1916). — 2) KOSMANN, Journ. Pharm. (2), *26*, 107. — 3) G. GRASSER, Collegium 1911, p. 393; 1916, p. 445. — 4) LOWITZ, Crells Ann. (1788), I, 313. — 5) U. HAUSMANN, Lieb. Ann., *182*, 368 (1876). WILESHINSKY, Just (1877), p. 634. N. FRANCHIMONT, Ber. chem. Ges., *12*, 7 (1879). J. WHEELER, Chem. Zentr., 1900, I, 353. — 6) PATERNÒ u. SPICA, Journ. Pharm. et Chim. (4), *27*, 155 (1878). — 7) K. ANDRLIK u. E. VOTOČEK, Chem. Zentr. (1898), I, 621. — 8) TH. PECKOLT, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., *18*, 369 (1880). — 9) P. SIEDLER, Verhandl. Naturf.Ges., 1903, II, *1*, 113. — 10) VEJUX-TYRODE, Biochem. Zentr. (1901), Ref. Nr. 67. — 11) J. v. DEGRAZIA, Fachl. Mitteil. d. österr. Tabakregie (1913), p. 109; 1914, p. 1 u. 73. — 12) G. SHARP, Pharm. Journ. (4), *38*, 360 (1914).

durch die verschiedene Löslichkeit in Alkohol, Äther, Petroläther gekennzeichnet. Manche Harze, wie jene der Dipterocarpaceen, sind sehr resenreich. Meist treten die Resene aber gegenüber den Harzsäuren an Menge sehr zurück. Im einzelnen seien erwähnt:

Abietoresen $C_{18}H_{30}O$, F 168°, zu 12—16% aus dem Terpentin von Abies pectinata (**1**). — Resen aus dem Harzbalsam von Abies cephalonica $C_{24}H_{42}O$ (**2**). — Canadoresen $C_{21}H_{40}O$, F 170°, zu 12% in Canadabalsam von Abies balsamea Mill. (**3**). — Juroresen $C_{21}H_{36}O$, F 170°, zu 12% im Jurafichtenharz (**4**). — Picoresen aus siebenbürgischem Fichtenharz, Beljoresen aus russischem weißen Pech nach TSCHIRCH. — Aus dem Harz der Pinus halepensis 0,6% Resen (**5**). — Bordoresen 6% im Terpentin von Pin. maritima (**6**). — Silvoresen F 60°, zu 20% im finnländischen Kiefernstammharz (**7**). — Resen aus dem Harzbalsam von Pinus cambodjana (**8**). — Resen aus Pinus Jeffreyi Murr. zu 10,4% des Harzes (**10**). — Resen von Cedrus libani (**9**). — Larixresen bildet 15% des venetianischen Terpentins (**11**). — Kauroresen zu 12% im Harz der Agathis australis Sal. (**12**). — Mancopalresen aus Manilakopal. — Resen im Sandarakharz (**13**). — Succinoresen im Bernstein (**14**). — Dracoalban $C_{20}H_{40}O_4$ und das gelbe Dracoresen $C_{26}H_{44}O_2$ im Palmendrachenblut (**15**). Über den roten Farbstoff Dracorubin fehlen neuere Untersuchungen (**16**). — Honduresen $C_{64}H_{64}O_{40}$, F 310—315°, im Hondurasbalsam aus einer Liquidambar-Art (**17**); in „hellem Hondurasbalsam“ β-Honduroresen $(C_{83}H_{38}O_4)n$, F unter 300°, ferner Kohlenwasserstoffe: Honduran C_8H_{10}, Kp 154°, Distyrol $(C_3H_4)n$ (**18**). — In allen afrikanischen Trachylobium-, Copaiferakopalen wurden meist zwei Resenfraktionen unterschieden (**19**), ebenso in den brasilianischen Hymenaeakopalen; doch beträgt dieser Anteil nur 3% des Zanzibarkopals. — Myroxoresen $C_{14}H_{20}O_2$, aus den Früchten von Myroxylon Pereirae, vielleicht identisch mit dem Myroxocarpin von STENHOUSE (**20**), gibt eine rote H_2SO_4-Reaktion (**21**); Myroxin $C_{23}H_{36}O$. — Im Balsam aus Hardwickia pinnata 3,2 % Resen (**22**). — Crotonresen: BOEHM (**23**). — Myrrhenresene: Commiphora Myrrha Engl. Heeraboresen $C_{29}H_{40}O_4$ oder $C_{21}H_{28}O_4$, gelb, amorph (**24**); Commiphora erythraea Engl. Bisaboresen $(C_{29}H_{47}O_6)n$ (**25**);

---

1) TSCHIRCH u. WEIGEL, Arch. Pharm., *238*, 411 (1900). — **2**) E. J. EMMANUEL, Ebenda, *250*, 104 (1912). — **3**) TSCHIRCH u. BRÜNING, Ebenda, *238*, 487 (1900). — **4**) Dieselben, Ebenda, p. 630. — **5**) TSCHIRCH u. H. SCHULZ, Ebenda, *245*, 156 (1907). — **6**) TSCHIRCH u. BRÜNING, Arch. Pharm., *238*, 630 (1900). Resen des Kolophoniums: L PAUL, Chem. Rev. Fett- u. Harzindustrie, *22*, 30 (1915). — **7**) TSCHIRCH u. B. NIEDERSTADT, Arch. Pharm., *239*, 161 (1901). — **8**) A. WICHMANN, Ebenda, *250*, 472 (1912). — **9**) L. REUTTER, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *51*, 472 (1913). — **10**) C. LEUCHTENBERGER, Arch. Pharm., *245*, 701 (1908). — **11**) TSCHIRCH u. WEIGEL, Ebenda, *238*, 411 (1900). — **12**) TSCHIRCH u. NIEDERSTADT, Ebenda, *239*, 161 (1901). — **13**) TSCHIRCH u. M. WOLFF, Ebenda, *244*, 684 (1906). — **14**) TSCHIRCH u. DE JONG, Ebenda, *253*, 290 (1915). — **15**) TSCHIRCH u. DIETERICH, Ebenda, *234*, H. 6 (1896). — **16**) Löslichkeit: FRANK u. MARCKWALD, Gummi-Ztg., *30*, 524 (1916). — **17**) A. HELLSTRÖM, Arch. Pharm., *243*, 218 (1905). Unsicher nach TSCHIRCH u. BURCHHARDT, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., 1905, Nr. 18. — **18**) TSCHIRCH u. J. O. WERDMÜLLER, Arch. Pharm., *248*, 420 (1910). — **19**) Vgl. H. RACKWITZ, Ebenda, *245*, 415 (1908). A. ENGEL, Ebenda, *246*, 293 (1908). M. WILLNER, Ebenda, *248*, 265, 285 (1910). M. KAHAN, Ebenda, *248*, 433, 443 (1910). ST. MACHENBAUM, Ebenda, *250*, 6, 13 (1912). TSCHIRCH u. STEPHAN, Ebenda, *234*, 552 (1896). — **20**) STENHOUSE, Pharm. Journ. (1), *10*, 290 (1850). — **21**) TSCHIRCH u. GERMANN, Arch. Pharm. (1896), H. 9. — **22**) G. WEIGEL, Pharm. Zentr.Halle, *47*, 773. — **23**) R. BOEHM, Arch. exp. Pathol. u. Pharm., *79*, 138 (1915). — **24**) O. KÖHLER, Arch. Pharm., *228*, 291 (1890). O. v. FRIEDRICHS, Ebenda, *245*, 427 (1907). TSCHIRCH u. W. BERGMANN, Ebenda, *243*, 641 (1905). — **25**) TUCHOLKA, Dissert. Zürich 1897; Arch. Pharm., *235*, 289 (1897).

Commiphora Kafal Engl.: Panaxresene $C_{32}H_{54}O_4$ und $C_{32}H_{54}O_5$ (1). — Heeraboresen gibt eine Farbenreaktion mit Vanillin-HCl. Olibanoresen $(C_{14}H_{22}O)n$ aus Weihrauch (2). — Alkohollösliche Resene aus verschiedenen Elemisorten. — Zwei Resene aus Mastixharz. Resen aus Pistacia Terebinthus (3). — Zwei Resene aus Tacamahacharz (Calophyllum tacamahaca W.). — Dipterocarpaceenharze sind reich an Resenen. Gurjoresen aus Gurjunbalsam. Doonaresen von D. ceylanica (4). Aus Hopeaharz nach Tschirch (5) α-Resen $C_{11}H_{17}O$, alkohollöslich, 40% der Harzmasse bildend; β-Resen $C_{31}H_{52}O$, chloroformlöslich, in 22,5% Ausbeute. — Letztere Angabe wurde von Zinke (6) dahin richtig gestellt, daß das β-Dammaroresen der Zusammensetzung $C_{30}H_{48}$ entspricht, also isomer mit den aus Amyrinen dargestellten Amyrilenen ist. Doch kann es sich auch um ein Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe handeln. — Resen $C_{19}H_{26}O$, F 125°, im kretischen Ladanumharz (Cistus) (7). — Resen aus Tabakharz (8).

Eine Sonderstellung unter den Harzen nimmt der als pathologisches Produkt (animalischer Natur?) anzusehende Gummilack ein, welcher bei der trockenen Destillation Ölsäure liefert (9). Von Tschirch wird dieses Harz deswegen in eine besondere Gruppe „Aliphatoresine" gestellt.

Über Harzstoffe aus niederen Pflanzen ist nichts bekannt.

Bei den Farnen werden solche Substanzen kaum ganz fehlen. Bisher ist nur eine einschlägige Untersuchung von Zopf (10) über das Drüsensecret der „Gold- und Silberfarne" aus der Gattung Gymnogramme zu erwähnen. Bei Gymn. chrysophylla ergab sich ein roter Körper $C_{18}H_{18}O_5$, Gymnogrammen, und ein Wachs. Aus Gymn. calomelanos ließ sich das krystallisierte Calomelanin $C_{20}H_{22}O_6$ darstellen.

§ 8.

Die Milchsäfte und deren Stoffe.

Die als Milchröhren, Milchgefäße und Milchsaftzellen bezeichneten, durch ihren Inhalt und ihre anatomischen Eigentümlichkeiten höchst auffälligen Organe der Pflanzen nehmen unter den Secretbehältern eine Sonderstellung ein. Daß die Milchsaftbehälter weit verbreitet mannigfache Stoffe führen, die im Stoffwechsel tiefergreifenden und für das Leben der Pflanze wichtigen Veränderungen nicht mehr unterliegen, z. B. Kautschuk, Guttapercha, Alkaloide, ist für ihre Zurechnung zu den Secretbehältern entscheidend. Andererseits bieten Momente, wie das meistens dauernde Erhaltenbleiben des lebenden Protoplasmakörpers mit dessen charakteristischen Inhaltsgebilden, der oft bedeutende Reichtum an plastischen Materialien, wie Stärke, Zucker, Eiweißsubstanzen und fettartigen Stoffen, ferner gewisse vergleichend-anatomische Beziehungen zu den Siebröhren, welche wenigstens in manchen Fällen kaum in Abrede zu stellen sind (11), genügend Anhaltspunkte, um die Milchsaft-

---

1) Tschirch u. Baur, Arch. Pharm., *233*, 209 (1895). — 2) Tschirch u. Halbey, Ebenda, *236*, 487 (1898). — 3) L. Reutter, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *51*, 537 (1913). — 4) E. Valenta, Sitz.ber. Wien. Ak., *100*, IIb, 108 (1891). — 5) Tschirch u. Glimmann, Arch. Pharm., *234*, 587 (1896). B. Graf, Ebenda (1889). p. 97. — 6) Zinke u. Unterkreuter, Sitz.ber. Wien. Ak., IIb, *127*, p. 675 (1918); Mon. f. Chem., *39*, 865 (1919). — 7) E. J. Emmanuel, Arch. Pharm., *250*, 111 (1912). — 8) J. v. Degrazia, Chem. Zentr., 1914, I, 1196. — 9) A. Étard u. E. Wallée, Compt. rend., *140*, 1603 (1905). — 10) W. Zopf, Ber. bot. Ges., *24*, 264 (1906). — 11) Vgl. jedoch H. Kniep, Flora (1905), p. 179.

behälter nicht als ausschließlich im Dienste der Stoffausscheidung stehende Organe anzusehen. Die weiße Farbe der Milchsäfte (gelbe und rote Milchsäfte, wie sie bei einer Reihe von Papaveraceen vorkommen, sind selten) rührt von der emulsionsartigen Beschaffenheit des Inhaltes her, die sich übrigens auch im Inhalt mancher Harzkanäle (Umbelliferen, Burseraceen) zeigt. Die feinen Milchsaftkügelchen beobachtete schon 1685 LEEUWENHOEK; TREVIRANUS und MEYEN sahen an ihnen die Brownsche Molekularbewegung. Chemische Analysen des Milchsaftes stellten zuerst CHAPTAL (1) 1797 an Euphorbia Cyparissias, und andere ältere Chemiker an. Der Versuch von C. H. SCHULTZ (2) in dem Milchsaft der Pflanzen ein Analogon des Blutes festzustellen und eine Circulation des Milchsaftes anzunehmen, war eine bald nach ihrer Publikation widerlegte phantasievolle Hypothese ohne tatsächliche Basis. Durch den Reichtum der Milchsäfte an Harz, Alkaloiden wurde schon DECANDOLLE zur Auffassnng geführt, daß die Milchsäfte Absonderungen der Pflanzen sind.

Die seit MALPIGHI und GREW viel studierte Anatomie der Milchsaftbehälter findet sich bei DE BARY und HABERLANDT (3) erschöpfend dargestellt. Man unterscheidet bekanntlich zwei differente Typen. In dem einen Falle bilden die Milchröhren meist dichotom verzweigte, ziemlich dickwandige Schläuche, die schon im Embryo angelegt werden, und in den Vegetationspunkten dauerndes Spitzenwachstum beibehalten, schließlich ein durch Sprossung reich verzweigtes, aus relativ wenigen Zellen von enormer Länge bestehendes Milchsaftsystem darstellen: dies sind die ungegliederten Milchröhren der Euphorbiaceen, Urticaceen, Moraceen, Asclepiadeen, Apocyneen. Inwieweit sekundär neue Röhren entstehen, ist nicht bekannt (4). Im anderen Falle handelt es sich um Längszüge von Zellen, die durch zahlreiche Queranastomosen verbunden sind, und in welchen sehr früh durch Durchbrechung der Querwände offene Kommunikation eintritt: dies sind die Milchgefäße oder gegliederten Milchröhren der Compositen, Campanulaceen, der meisten Convolvulaceen, der Sapotaceen, Papayaceen, Papaveraceen, Aroideen, Musaceen (5). In den ungegliederten Milchröhren bleibt das Protoplasma, in welchem TREUB (6) zuerst zahlreiche kleine Zellkerne nachweisen konnte, zeitlebens erhalten. In den gegliederten Milchröhren der Papaveraceen, Cichoriaceen, Campanulaceen u. a. fand SCHMIDT (7) dasselbe, während sich die Milchsaftgefäße der Convolvulaceen wie echte Secreträume verhalten, d. h. im Alter mit zunehmendem Reichtum an Milchsaft ihren lebenden Plasmaleib einbüßen (CZAPEK l. c.). Daß der Milch-

1) CHAPTAL, Ann. de Chim., *21*, 284 (1797). Historisches über Milchsaft bei CHIMANI, Bot. Zentr., *61*, 305 (1895). — 2) C. H. SCHULTZ, Kreislauf des Saftes im Schöllkraut (1822). Natur der lebenden Pflanze (1823). Hierzu MOHL, Bot. Ztg., 1843, p. 553. Vegetabil. Zelle, p. 92. — 3) DE BARY, Vergl. Anatomie der Vegetationsorgane (1877), p. 191. G. HABERLANDT, Physiol. Pflanzenanatomie, 4. Aufl. (1909). Milchröhren von Urera: P. GUÉRIN, Bull. Soc. Bot. France (1905), p. 406. Sapotaceen: A. CHARLIER, Thèse Paris 1905. Menispermaceen: J. MAHEU, Bull. Soc. Bot. France (1906), p. 651. Vgl. ferner P. KOKETSU, Journ. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo, *35*, Art. 6 (1913); Bot. Mag. Tokyo, *27*, 133 (1913). H. KNIEP, Die Funktion des Milchsaftes, Internat. Rubber-Congr. Batavia 1914. — 4) Lit.: SCHMALHAUSEN, bei DE BARY, l. c. p. 205. CHAUVEAUD, Ann. Sci. Natur. (7), *14*, 1 (1891). — 5) Vgl. SCOTT, Arbeit. Bot. Inst. Würzburg, *2*, 648 (1881). F. CZAPEK, Sitz.ber. Wien. Ak., *103*, I, 87 (1894). LAUTERBACH, Dissert. Heidelberg (1889). YDRAC, Journ. de Bot., *19*, 12 (1905). — 6) M. TREUB, Compt. rend., 1. Sept. 1879. SCHMITZ, Zellkerne des Thallophyten (1879). — 7) E. SCHMIDT, Bot. Ztg. (1882), p. 435.

saft, wie BERTHOLD (1) annimmt, „ein eigentümlich metamorphosierter Plasmakörper“ sei, welcher sich durch große Leichtflüssigkeit auszeichnet, dürfte ein weniger ansprechender Ausdruck für die obwaltenden Verhältnisse sein, als die Meinung, die wir bei SCHMIDT, KALLEN und MOLISCH (2) finden, wonach der Milchsaft ein Analogon des Zellsaftes bildet. Dabei tut es nichts zur Sache, wenn, wie wahrscheinlich, die Milchsaftkügelchen im Plasma entstehen und erst sekundär in die große Zentralvacuole aufgenommen werden; für die in manchen Milchröhren massenhaft auftretenden Stärkekörner hat übrigens schon MOLISCH (l. c.) direkt gezeigt, daß sie aus Leukoplasten im Protoplasmaschlauche entstehen (3). MOLISCH berichtet ferner über Beobachtungen bezüglich Vorkommen von Proteinkörnern in den Milchröhren der Euphorbiaceen und Moraceen, und von Elaioplasten bei Homalanthus. KIENITZ-GERLOFF (4) wies nach, daß zwischen Milchröhren und ihren Nachbarzellen Plasmodesmen bestehen. Von Bedeutung ist die Feststellung SCHWENDENERS (5), daß ein länger dauerndes Dickenwachstum der Membran von Milchröhren höchstens in beschränktem Maße statthaben kann. Schon das intensive Hervorquellen des Milchsaftes nach Verletzungen zeigt den hohen Druck an, unter welchem der Milchröhreninhalt steht. Wie SCHWENDENER nachwies, kontrahieren sich die geöffneten Milchröhren infolge des Nachlassens der Spannung. Von FICKENDEY (6) ist näher nachgewiesen worden, wie der Turgor in den Milchröhren von der Transpiration der Pflanze abhängt, eine praktisch für die Kautschukgewinnung nicht bedeutungslose Sache. Daß in dem unter hohen Flüssigkeitsdrucke stehenden Milchröhreninhalt bei einer lokal erzeugten Druckverminderung leicht ausgedehnte Bewegungen des Milchsaftes hervorgerufen werden, ist kaum zu bezweifeln, und möglicherweise hängt irgendein Vorteil, den das Milchsaftsystem in ökologischer Hinsicht bietet, damit zusammen. Seit CARRADORI (7) ist es bekannt, wie leicht Entleerung von Milchsaft bei Lactuca und anderen Cichoriaceen auf Berührung der milchsafthaltigen Haare erfolgt; KNY und ZANDER (8) haben diese Einrichtung in neuerer Zeit näher studiert. Solche Vorkommnisse führten DE VRIES (9) und andere Forscher anscheinend mit Recht zu der Meinung, dem Milchsaft eine Bedeutung als Wundschutzmittel beizumessen. Doch sprechen immerhin neuere Versuche von BERNARD (10) nicht zugunsten dieser Auffassung; zumindest ist es nicht möglich gewesen, positive Beweise dafür zu bringen, daß der über Wunden eingetrocknete Milchsaft Vorteile bringt. Noch weniger gelang es, Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, daß der Milchsafterguß Tiere von dem Verzehren der Pflanzengewebe abhält, ja neuere Autoren stellen diese ökologische Rolle direkt in Abrede (11).

ZIMMERMANN (12) hat gezeigt, daß man bei Manihot Glaziovii durch Abschälen oder Abkratzen der äußeren Borkenschichten eine Steigerung des

---

1) BERTHOLD, Protoplasmamechanik, p. 30. — 2) SCHMIDT, l. c. KALLEN, Flora (1882), p. 86. H. MOLISCH, Studien über Milchsaft (1901), p. 4. — 3) Vgl. auch C. POTTER, Journ. Linn. Soc., *20*, 446 (1884). — 4) KIENITZ-GERLOFF, Bot. Ztg., *49*, 1 (1891). R. BAAR, Sitz.ber. Lotos Prag (1902), p. 97. — 5) SCHWENDENER, Sitz.ber. Berl. Ak. (1885), I, 323. — 6) E. FICKENDEY, Tropenpflanzer, *14*, 481 (1911). — 7) CH. CARRADORI, Schweigg. Journ., *25*, 456 (1819). — 8) L. KNY, Bot. Zentr., *56*, 392 (1893). R. ZANDER, Die Milchsafthaare der Cichoriaceen: Biblioth. Bot. (1896). DELPINO, Malpighia, *3*, 337 (1889). — 9) DE VRIES, Landw. Jahrb., *10*, 687 (1881). RAUWENHOFF, Just (1881), I, 53. H. KNIEP, Flora, 1905, p. 182. KOKETSU, l. c. 1913. — 10) CH. BERNARD, Ann. Jard. Bot. Buitenzorg (2), 3. Suppl., *1*, 235 (1910). Treub-Festschrift. Auch SHARPLES, Ann. of Bot., *32*, 247 (1918). — 11) FR. TOBLER, Jahrb. wiss. Bot., *54*, 265 (1914); Ber. bot. Ges., *31*, 617 (1913). P. C. VAN DER WOLK, Publicat. sur la Physiol. vég., *2*. Nijmwegen 1914. — 12) A. ZIMMERMANN, Der Pflanzer, *10*, 180 (1914). TOBLER, Ber. bot. Ges., *38*, 159 (1920).

Milchsaftergusses herbeiführen kann. Durch den hohen Druck des Milchsaftes kann eine Entleerung desselben auch in andere Räume erfolgen, so in Gefäße, was HÖHNEL (1) näher untersucht hat.

HABERLANDT (2) hob hervor, wie die Milchröhren in den Laubblättern der Euphorbiaceen besonders reich unter dem Assimilationsparenchym sich verzweigen, und wie das Leitparenchym der Blattnerven um so schwächer entwickelt ist, je mehr Milchröhren im Mesophyll auftreten. Daß diese Korrelationen bestimmten physiologischen Beziehungen mit dem Milchsaftsystem entsprechen, ist wohl nicht in Abrede zu stellen. Doch ist es bisher nicht gelungen, sicher begründete Vorstellungen über die in Frage kommenden physiologischen Leistungen auszubilden.

Nach unserem Dafürhalten sind heute schon genug Tatsachen bekannt, welche zeigen, daß das Milchsaftsystem keinem rein secretorischen Apparate entspricht. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß sich in den Milchsaftbehältern physiologisch-chemische Leistungen der verschiedensten Art abspielen, und daß die Anschauung, die Milchröhren seien Secretbehälter, ebenso einseitig ist wie die ebenfalls geäußerte Ansicht, daß dieselben in erster Linie als Leitungsbahnen für plastische Stoffwechselprodukte anzusehen seien. Schon ältere Angaben lauten dahin, daß die stoffliche Zusammensetzung des Milchröhreninhaltes mit dem Ernährungszustande der Pflanze schwankt. CANDOLLE (3) sah bei etiolierten Pflanzen den Milchsaft abnorm wässerig werden, was SACHS bestätigt fand. HUMBOLDT (4) berichtete, daß die Milch in der Frucht von Carica Papaya spärlicher und wässeriger wird, wenn ihre Reife naherückt. Daß aber primäre Bildung von Milchsaft unabhängig von der Aufnahme der Assimilationstätigkeit und vom Lichtgenuß erfolgt, hat FAIVRE (5) für Tragopogon porrifolius gezeigt. SCHULLERUS (6) fand, daß der Milchsaft von Euphorbia Lathyris an plastischen Stoffen verarmt und überhaupt an Quantität abnimmt, wenn die CO_2-Assimilation unmöglich wird. Nach BRUSCHI (7) wird von der Aufzehrung vor allem der Fettgehalt und das Eiweiß des Milchsaftes betroffen, während die Stärke unverändert bleibt; auch soll die Milchsaft-Amylase nur wenig, das Invertin nur bei Ficus schwach wirken und Lipase nicht nachweisbar sein. Doch wurden Korrosionen der Amylumkörner des Milchsaftes nach andauernder Verdunklung der Pflanzen von BERNARD (8) ebenso beobachtet, wie die Eiweißabnahme. Auch am Ende ihrer Entwicklungsperiode enthalten die Pflanzenorgane dünneren Milchsaft. Nach TOBLER (9) haben ferner Schattenblätter wie ältere Blätter mehr wässerigen Milchsaft; die Neubildung des Milchsaftes hängt quantitativ besonders mit der Kohlensäureassimilation zusammen. Bei der hauptsächlich benutzten Versuchspflanze Mascarenhasia elastica sinkt der Eiweißgehalt des Latex bei N-mangel

---

1) F. v. HÖHNEL, Österr. bot. Ztsch. (1878), Nr. 1. Die irrigen Vorstellungen von TRÉCUL hierüber wurden schon durch HANSTEIN widerlegt (Die Milchsaftgefäße, Berlin 1864). — 2) H. HABERLANDT, Sitz.ber. Wien. Ak., *87*, I, 51 (1883); Physiol. Pflanzenanatomie, 4. Aufl., p. 310 (1919). PIROTTA u. MARCATILI, Bot. Zentr., *26*, 212 (1886); Just (1886), I, 922. M. DEHMEL, Dissert. Erlangen (1889). O. MAYUS, Beihefte bot. Zentr., *18*, I, 273 (1905). — 3) DE CANDOLLE, Pflanzenphysiologie; deutsch von RÖPER, *1*, 236. — 4) v. HUMBOLDT, Reise, *5*, Kap. 16. — 5) E. FAIVRE, Etudes sur les laticifères. Lyon 1879; Compt. rend., *88*, 269 (1879); Just (1879), I, 524. — 6) SCHULLERUS, Abhandl. Bot. Ver. Prov. Brandenburg, *24* (1882). — 7) D. BRUSCHI, Annali di Bot., *7*, 671 (1909). — 8) CH. BERNARD, Ann. jard. bot. Buitenzorg (2), 3. Suppl., *1*, 235 (1910). — 9) F. TOBLER, Ber. bot. Ges., *31*, 617 (1913); Jahrb. wiss. Bot., *54*, 265 (1914).

wie bei unterdrückter Assimilation; Kautschuk ist erst von einem gewissen Alter an reichlicher, dann nimmt seine Menge wieder ab. An strikte Abhängigkeit der Milchsaftmenge von einer ungestörten Translokation kann man jedoch nicht denken, da VAN DER WOLK (1) gezeigt hat, daß auch in isolierten Rindenpartien Milchsaft gebildet wird. PERROT (2) endlich betont die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Hevea-Latex von den physikalischen und chemischen Bedingungen des Bodens und will daraus Schlüsse für die Rolle des Milchsaftes in der Ernährung der Pflanze ableiten.

Inwiefern diese verschiedenartigen experimentellen Störungen der Ausbildung und normalen Zusammensetzung des Milchsaftes Rückschlüsse auf Funktionen der Milchröhren gestatten, ist durchaus problematisch. Viele Forscher haben auf derartige Tatsachenmaterialien ihre Ansicht von der Bedeutung der Milchröhren als Leitungsbahnen begründet, doch läßt sich eine Störung physiologischer Prozesse in räumlich getrennten Organen nach Störung der normalen Milchsaftversorgung nicht als erwiesene Tatsache hinstellen. Auch fand KNIEP, daß eine Ringelungswunde in ihren Ausfallserscheinungen nicht durch die Funktion der markständigen Milchröhren gedeckt werden kann. SIMON (3), der die Frage eines Zusammenhanges der Milchröhren mit der Stoffleitung in neuerer Zeit gleichfalls experimentell prüfte, konnte durch Ringelungsversuche und andere Erfahrungen keinerlei Stütze für die Ansicht finden, daß die Milchröhren in nennenswertem Grade bei der Translokation plastischer Materialien irgendwie beteiligt sind. Ob die Translokation der Stärke, auf welche TREUB (4) die Aufmerksamkeit gelenkt hat, eine isolierte Bedeutung für die Milchröhren selbst, oder für die ganzen von jenen Milchröhren durchzogenen Gewebskomplexe besitzt, ist ebenfalls eine unentschiedene Sache. Vieldeutig ist schließlich auch die von WARSOW (5) an den Milchsaftidioblasten von Acer-Arten gemachte Beobachtung, daß während der Fruchtreife das Secret in den Blättern abnimmt, während die Secretmenge in den Früchten zunimmt; abgesehen davon, daß zahlenmäßige Angaben über einschlägige Verhältnisse nicht geliefert sind. Eine spätere kritische Bearbeitung der Physiologie der Milchsaftbehälter wird davon auszugehen haben, daß der Milchsaft verschiedener Pflanzen nicht immer im Dienste der gleichen Funktionen steht, oder daß wenigstens in den einzelnen Fällen bald diese, bald jene Bedeutung in den Vordergrund tritt; mit der Würdigung eines einzelnen physiologischen Momentes für sich allein können keine allgemeingültigen Gesichtspunkte hinsichtlich der Physiologie der Milchsaftbehälter begründet werden. Vielleicht ist das, was wir „Milchsaft" nennen, physiologisch höchst ungleichwertig.

Zu diesem Ergebnis führen auch die vorhandenen Analysen von Milchsäften. Im Milchsaft von Carica Papaya fand schon VAUQUELIN eiweißartige und fettartige Stoffe. BOUSSINGAULT (6) entdeckte darin eine „fibrinartige Substanz", Zucker, Wachs, Harz. Im Milchsafte des Brosi-

---

1) P. C. VAN DER WOLK, Publicat. sur la Physiol. végét., II, Nijmwegen 1914. Über Ringelung und Rindeneinschnitte an Kautschukbäumen: H. FITTING, Tropenpflanzer, *13* (1909), Beiheft, Nr. 2. — 2) E. PERROT, Caoutchouc et Gouttapercha, *11*, 8019 (1914). — 3) C. SIMON, Beihefte bot. Zentr., *35*, I, 183 (1918). — 4) TREUB, Annal. jard. bot. Buitenzorg (1882), Nr. 37. KNIEP, l. c. p. 152 (1905), hat gezeigt, daß sich der Stärkegehalt des Milchsaftes bei Euphorbia-Keimlingen im Dunkeln auch nach der Entfernung des Endosperms nicht vermindert. — 5) WARSOW, Beihefte bot. Zentr., *15*, 515 (1903). — 6) BOUSSINGAULT, Die Landwirtschaft in ihren Bezieh. zur Chemie usw. Dtsch. von GRAEGER (1854), *1*, 79; *3*, 5.

mum Galactodendron konstatierte BOUSSINGAULT einen wachsartigen Stoff, eine „fibrinartige Substanz", etwas Zucker, Säure, von Aschenstoffen Calciumphosphat, Aluminiumoxyd, Kieselsäure; im Milchsafte von Hura crepitans eiweißartige Stoffe, äpfelsaures Kali und Ca. FARADAY (1) analysierte zuerst den Milchsaft von Hevea guianensis; 1000 Teile frischen Saftes enthielten 563 Teile Wasser und organische Säuren, 317 Teile Kautschuk, 19 Teile Eiweiß, 71 Teile bittere N-reiche Stoffe, 29 Teile alkoholunlösliche Stoffe. Der Milchsaft von Hevea brasiliensis enthält 50—60% Wasser, 30—45% Kautschuk, bis 2% Harze, bis 9% ätherische Öle, bis 0,5% Zucker, 1,9—2,7% Eiweiß und 0,25% Asche (2). Im konservierten Milchsafte des Brosimum Galactodendron fand HEINTZ (3) 57,3% Wasser, 0,4% Eiweiß, 5,8% Wachs, 31,4% Harz, 4,7% Zucker und Gummi, 0,4% Asche; der frische Milchsaft enthält nach späteren Analysen von BOUSSINGAULT (4) 35,2% Wachs und harzige Stoffe, 2,8% zuckerartige Substanzen, 1,7% Eiweißstoffe, 0,5% alkalische Erden und Phosphate, 58% Wasser. WEISS und WIESNER (5) fanden in dem schwach sauer reagierenden Milchsafte von Euphorbia Cyparissias 72,13% Wasser, 15,72% Harz, 2,73% Kautschuk, 3,64% Gummi, 4,13% Zucker und N-freie Extraktstoffe, 0,14% Eiweiß, 0,98% Asche. Im frischen Milchsafte von Ficus elastica sind enthalten nach ADRIANI (6) 82,3% Wasser, 9,57% Kautschuk, 1,58% alkohollösliches Harz, 0,36% Mg-Salze organischer Säuren. HENKE (7) analysierte den Milchsaft von zwei Euphorbia-Arten; in Prozenten waren enthalten bei:

	Euphorbon	ätherlösliches Harz	ätherunlösliches Harz	Kautschuk	Äpfelsäure	Alkoholunlösl. Gummi und Salze	Alkohollösl. Gummi und Salze
Euph. resinifera Berg	34,6	26,9	14,2	1,1	1,5	8,1	12,39
„ Cattimandoo Elliot	35,0	27,4	13,7	1,5	1,15	7,6	12,15

Der von MULDER (8) analysierte getrocknete Milchsaft von Antiaris toxicaria enthielt 16,14% Eiweiß, 12,34% Gummi, 20,9% Harz, 3,56% Antiarin, 6,31% Zucker, 33,7% Extraktivstoffe und Salze. Der Milchsaft von Bassia latifolia Roxb., den HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN (9) untersuchten, enthielt 87,4% Wasser, Spuren von Ameisensäure und Essigsäure, 1,67% wasserunlösliche organische Stoffe, 0,17% wasserunlöslichen Gerbstoff und Gummi, 2,04% alkohollösliches Harz, 2,82% acetonlösliches Harz, 1,8% Guttapercha, 3,59% Aschenstoffe. Im Milchsafte von Ficus Carica fand MUSSI (10) 66,18% Wasser, 0,76% Asche, 33% organische Stoffe: Eiweiß, Glucose, Äpfelsäure, Gummi, Pektin, Wachs, Harz, Kautschuk wurden qualitativ nachgewiesen. Im Milchsafte von Asclepias Cornuti fand MAREK (11) etwa 17% Trockenrückstand; der Milchsaft selbst enthielt 0,25% Gesamt-N, 0,8% Zucker, 1,2% Asche. Von den 17% Trockensubstanz waren 6% wasserlöslich, vom Reste lösten sich 10% in Äther. Kautschuk war zu 1,5% vorhanden. Der Milchsaft von Kickxia elastica lieferte

---

1) FARADAY, Berzelius' Jahresber. (1827), p. 246. — 2) zit. nach KNIEP, l. c., 1914, p. 9. — 3) HEINTZ, Pogg. Ann., *65*, 240 (1845). Anonym., Bull. Imp. Inst. Lond., *17*, 294 (1919). — 4) BOUSSINGAULT, Agronomie, *7*, 64 (1884). — 5) WEISS u. WIESNER, Bot. Ztg., *19*, 41 (1861). — 6) ADRIANI, Jahresber. Fortschr. Chem. (1851), p. 520. — 7) G. HENKE, Arch. Pharm., *224*, 729 (1886). — 8) MULDER, Physiol. Chem. (1844), p. 823. — 9) E. HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., *107*, 949; *108*, Nr. 2/3 (1889). — 10) U. MUSSI, Just (1891), I, 53. — 11) J. MAREK, Journ. prakt. Chem., *68*, 385, 449 (1903).

STRUNK (1) 5,05% Trockensubstanz nach Ausfällen des Kautschuks, davon 0,79% Asche. Frischer Milchsaft enthielt im ganzen 46,88% Trockenrückstand und 0,606% Asche. In der Asche waren 7,82% CaO, 4,02% P_2O_5, 42,3% MgO, 17,5% K_2O. Sonst noch 5,31—7,41% Harz; Fehling reduzierende Stoffe.

Mikrochemische Erfahrungen über die im Milchsafte vorhandenen Stoffe finden sich dargelegt bei SCHIMPER (2) und bezüglich zahlreicher anorganischer und organischer Substanzen ferner in den erwähnten Studien von MOLISCH.

Aschenstoffe scheinen in Milchsäften meist in den sonst verbreiteten Quantitäten vorzukommen, doch geben die erwähnten Analysen einige Beispiele von höherem Aschengehalt. Kali wies SCHIMPER reichlich nach im Opium und Lactucamilchsaft, während der Kaligehalt des Milchsaftes von Euphorbia Lathyris nur sehr gering war. Natron wurde im Milchsaft bisher selten nachgewiesen, dürfte jedoch wohl meist nicht fehlen. Magnesia ist nach den Angaben von SCHIMPER und MOLISCH in größeren Quantitäten sehr häufig in Milchsäften nachweisbar, so enthält nach den Erfahrungen des zweitgenannten Forschers der Milchsaft von Ficus elastica sehr reichlich Mg; es ist unbekannt, mit welchen sonstigen Substanzen des Milchsaftes der große Mg-Gehalt zusammenhängt. In manchen Fällen versagten wiederum die angewendeten Mg-Reaktionen. Kalk, meist als Malat oder als wasserlösliches Salz anderer organischer Säuren zugegen, ist sehr häufig in großer Menge vorhanden. SCHIMPER fand Ca in der Asche des Milchsaftes von Papaver, Ficus, Euphorbia und Lactuca. Nach MOLISCH gelingt es oft sehr gut, im frischen Milchsafte den Kalk mit H_2SO_4 in bekannter Art nachzuweisen. Sehr viel Calciummalat enthält der Milchsaft von Euphorbia Lathyris; dazu zählen wohl auch viele der von DIETZ (3) beschriebenen krystallinischen Abscheidungen. Bemerkenswert ist das durch HOLLE (4) von Sapotaceenmilchsaftschläuchen (Mimusops globosa Gärtn.; M. Balata Grtn.) bekannt gewordene Vorkommen von Krystallmehl aus oxalsaurem Kalk. In den Milchsaftschläuchen von Convolvulus fand ich selbst Auftreten von oxalsaurem Kalk nach Kochen des Untersuchungsmaterials. Chloride im Milchsafte konnte MOLISCH manchmal reichlich, manchmal gar nicht nachweisen. Reichliches Vorkommen von Kalisalpeter konstatierte KILIANI (5) im Milchsafte von Antiaris toxicaria. Auch für den Milchsaft von Lactuca wurde ein Gehalt von KNO_3 angegeben. Phosphorsäure kann in der Asche von Milchsäften anscheinend immer festgestellt werden; im frischen Milchsafte vermochten lösliche Phosphate nicht immer nachgewiesen zu werden. Sulfat fand SCHIMPER im Papaver- und Lactucamilchsafte. Im Lactucarium wies übrigens SCHIPEROWITSCH (6) Fe, Mg, Ca, K, Na, SiO_2, SO_4, PO_4 nach. MAREK fand im Milchsafte von Asclepias Cornuti K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Cl, SO_4, PO_4, SiO_2 und CO_2.

Stoffe der Fettreihe. Das im Milchsafte von Brosimum Galactodendron vorkommende Fett oder Wachs soll nach BOUSSINGAULT (7) große

---

1) H. STRUNK, Ber. dtsch. pharm. Ges., *16*, 214 (1906). — 2) SCHIMPER, Flora (1890). — 3) A. DIETZ, Just (1882), I, 410. — 4) G. HOLLE, Bot. Zentr., *56*, 334 (1893); Arch. Pharm., *231*, 667 (1894). — 5) H. KILIANI, Ebenda, *234*, 438 (1896). — 6) L. SCHIPEROWITSCH, Pharm. Ztg. f. Rußl., *58*, 590 (1885). — 7) BOUSSINGAULT, Agronomie, *7*, 64; Ber. chem. Ges., *12*, 374 (1879). Ältere Nachrichten über die Milch des „Kuhbaumes": A. v. HUMBOLDT, Ann. Chim. et Phys. (2), *7*, 182 (1817); Schweigg. Journ., *26*, 231 (1819). BOUSSINGAULT u. M. DE RIVERO, Ann. Chim. et Phys. (2), *23*, 219 (1823); Schweigg. Journ., *39*, 329 (1823). R. F. MARCHAND, Journ. prakt. Chem., *21*, 43 (1840).

Ähnlichkeit mit Bienenwachs besitzen, ist leicht löslich in Äther und in Alkalien, wenig löslich in Alkohol; sonst ist übrigens über diesen merkwürdigen Stoff, welcher 84,1% des Trockenrückstandes des Milchsaftes ausmacht, nichts bekannt. Die Amapamilch (von einer brasilianischen Hancornia-Art?) enthält nach RATHJE (1) weder Alkaloide noch Glucoside; hingegen Fettsäureester und freie Fettsäuren, sonstige Säuren, Schleim, Zucker, Kohlenwasserstoffe und Phytosterin. Das Gondangwachs aus dem Milchsafte von Ficus variegata untersuchte ULTÉE (2). Es fand sich darin Wachs, Lupeol, β-Amyrin, Eiweiß und kein Kautschuk. Der früher angegebene Ficocerylalkohol ist identisch mit β-Amyrin. Über das im Handelsopium vorkommende Wachs vgl. die Angaben von RAKSHIT (3). Zu erwähnen sind hier auch die Beobachtungen von MOLISCH über Elaioplasten im Milchsafte von Homalanthus und die Fettkugeln bei Musa. Aliphatische Säuren sind besonders in ihren Kalksalzen recht häufige Bestandteile der Milchsäfte; vielleicht finden sie sich auch frei, da der Milchsaft meist deutlich schwach sauer gegen Lackmus reagiert, manchmal auch amphoter, nie alkalisch (MOLISCH l. c.). Besonders Äpfelsäure ist häufig. Magnesiummalat im Milchsafte von Ficus Vogelii: SPENCE (4). Oxalsäure scheint seltener vorzukommen. Im Lactucamilchsaft findet sich nach SCHIPEROWITSCH außer Äpfel- und Oxalsäure auch Citronensäure. Erwähnenswert ist, daß nach GORTER (5) der Milchsaft von Ficus elastica d-zuckersaures Magnesium enthält.

Lactucamilchsaft führt Mannit. Geringe Zuckermengen wurden in den meisten Milchsaftanalysen konstatiert. MOLISCH wies reichlich reduzierenden Zucker im Milchsafte von Homalanthus und von Cichoriaceen nach; häufig fiel aber die mikrochemische Zuckerprobe negativ aus. Inulin findet sich im Milchsafte vieler Cichoriaceenwurzeln. Daß Stärke mitunter massenhaft in Milchröhren vorkommt, ist eine bekannte Tatsache; hierüber liegen Untersuchungen von TREUB (6) vor. Asparagin fand AUBERGIER im Lactucamilchsaft.

Eiweißstoffe wurden wenigstens in geringer Menge stets in den untersuchten Milchsäften angetroffen. MOLISCH entdeckte Proteinkörner und Eiweißkrystalle im Milchsafte von Amorphophallus Rivieri, vielleicht auch bei Jatropha-Arten; Proteinkörner fanden sich jedoch auch bei Cecropia peltata und Brosimum microcarpum. Doch ist es zu weit gegangen, wenn MOLISCH von einem „Reservoir geformten Eiweißes“ spricht, besonders weil die mikrochemische Untersuchung zur Würdigung des gesamten Tatbestandes kaum ausreicht. Nach GREEN (7) sind im Milchsafte von Lactuca, Mimusops, Manihot und Carica proteosenartige Eiweißstoffe vorhanden. Für den Latex von Kickxia wird gleichfalls ein „peptonartiger“ Stoff zu 3,25% angegeben (8). Kautschukmilchsaft von Castilloa elastica enthält nach WEBER (9) 7% Eiweiß. Die Eiweißsubstanz im Kautschuk und in der Kautschukmilch wurde von FRANK (10) näher untersucht; ihre Hydrolyse ergab sicher Tryptophan und Cystin. Dem im geronnenen Kautschuk noch vorhandenen Proteinnetzwerk hat man bezüglich der technischen besonderen

1) A. RATHJE, Arch. Pharm., *247*, 49 (1909). — 2) A. J. ULTÉE, Pharm. Weekbl., *52*, 1097 (1915). — 3) RAKSHIT, The Analyst, *43*, 321 (1918). — 4) D. SPENCE, Liverpool Univ. Instit. Commerc. Res. in the Tropics, Nr. 19, II, 113 (1907). — 5) K. GORTER, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *31*, 281 (1912). — 6) M. TREUB, Ann. jard. bot. Buitenzorg (1882), Nr. 37. — 7) J. R. GREEN, Proc. Roy. Soc., *40*, 28 (1886). — 8) FR. FRANK u. GNÄDINGER, Gummi-Ztg., *25*, 840, 877 (1911). — 9) WEBER, Ber. chem. Ges., *36*, 3108 (1903). — 10) FR. FRANK, Gummi-Ztg., *29*, 196 (1914). Terpenproteine bei Hevea: WAVELET, Caoutchouc et Gutt., *17*, 10141 (1920).

Eigenschaften des natürlichen Kautschuks von manchen Seiten große Bedeutung beigemessen (1). Da der N-Gehalt der unlöslichen Bestandteile des Parakautschuks nur 10% beträgt und Kohlenhydratreaktionen erhalten wurden, vermutete SPENCE (2) die Anwesenheit von Glucoproteiden. Doch ist dies ganz unsicher. Einzelne Forscher betrachteten die N-haltigen Bestandteile des Rohkautschuks überhaupt nicht als Eiweißkörper (3).

Sehr merkwürdig ist das weit verbreitete Vorkommen von verschiedenen Enzymen in Milchsaft. Am längsten kennt man das proteolytische Enzym des Latex von Carica Papaya, das Papain (4), welches den gegenwärtigen Anschauungen gemäß eine dem Trypsin analoge proteolytische Wirkung besitzt. Der Milchsaft von Vasconcellea quercifolia wirkt ebenso; die Blattnerven sind aktiver als das Parenchym (5). Der Milchsaft von Broussonetia enthält nach GERBER (6) ähnlich wie tierischer Pankreassaft Lipase, Amylase, Protease. Auch der Milchsaft des Feigenbaumes (7) ist „ein pflanzlicher Pankreassaft“ mit vorherrschendem proteolytischem Enzym, wenig aktiver Lipase, deutlicher Amylasewirkung und sehr starker Protease- und Labwirkung. MOLISCH gab ein Labenzym für Carica hastifolia an. Über das Lab und Trypsin im Milchsafte von Ficus Carica und Broussonetia vgl. GERBER (8). Die Fermente scheinen nicht zu allen Jahreszeiten gleich stark vertreten zu sein; die geringste Wirkung des Milchsaftes fällt in die Zeit nach beendeter Reife der ersten Früchte und in den Winter. Dem Milchsaft von Ficus coronata mangelt die Amylase (9). Nach GERBER (10) vermag wohl Broussonetiamilchsaft, nicht aber jener aus Ficus Carica rohe Milch zu koagulieren und zu verdauen. In bezug auf Wirkungskraft steht der Milchsaft von Maclura in der Mitte zwischen Broussonetia und Ficus (11). Protease findet sich auch im Heveamilchsaft (12); ebenso hat der Latex von Calotropis procera tryptische und labende Wirkung (13), das Ferment ist hitzeresistent und basophil. Die Lipasewirkung ist ferner bei Anwendung größerer Milchsaftquantitäten kräftig bei Euphorbia characias (14).

Manche Milchsäfte sind nach HANSEN völlig frei von proteolytischen Enzymen: so jene aus Chelidonium, Scorzonera und Taraxacum. Papaver somniferum enthält im Milchsaft nur wenig Protease. GUIGNARD (15) wies im Manihot-Milchsaft Emulsin nach. Hingegen fehlt Emulsin dem Milchsafte aus Ricinus und verschiedenen Euphorbia-Arten. Das in Carica Papaya vorkommende Myrosin ist nach GUIGNARD (16) nicht im Milchsaft

1) Vgl. D. SPENCE, Liverpool Univ. Inst. Commerc. Res. in the Tropics, Nr. 19, II, 113 (1907); Quarterly Journ. Inst. Commerc. Res. Liverpool, *3*, 47, 64 (1908). CL. BEADLE u. H. P. STEVENS, Journ. Soc. Chem. Ind., *31*, 1099 (1913). W. SCHMITZ, Gummi-Ztg., *27*, 1085 (1913). — 2) D. SPENCE u. G. D. KRATZ, Kolloid-Ztsch., *14*, 262 (1914). — 3) Vgl. TSCHIRCH u. W. SCHMITZ, Gummi-Ztg., *26*, 2079 (1913). — 4) L. WITTMACK, Just (1881), I, 52; Sitz.ber. Ver. naturf. Freunde, Berlin 1882. WURTZ u. BOUCHUT, Compt. rend., *89* (1879); *90* (1880). ALBRECHT, Just (1881), I, 52. A. HANSEN, Arbeit. Bot. Inst. Würzburg, *3*, 252 (1885). S. H. MARTIN, Journ. of Physiol. (1885). — 5) C. GERBER, Compt. rend., *149*, 737 (1909). — 6) GERBER, Ebenda, *152*, 1611 (1911); 16. Sept. 1907. — 7) GERBER, Ebenda, *155*, 56 (1912); Bull. Soc. Bot. (4), *12*, Mém. p. 1 (1912). Darstellung der Enzyme: GERBER u. GUIOL, Soc. Biol., *72*, 353 (1912); Assoc. av. sci. française, 41. sess., Nîmes 1912, p. 851. — 8) GERBER, Bull. Soc. Bot., *60* (1913). — 9) GERBER, Compt. rend., *156*, 1917 (1913). — 10) GERBER, Ebenda, *157*, 241 (1913); Soc. Biol., *74*, 1111 (1913); Ebenda 1336. — 11) GERBER, Compt. rend., *156*, 1573 (1913). — 12) G. ST. WHITBY, Kolloid-Ztsch., *12*, 147, 190 (1913). — 13) C. GERBER u. P. FLOURENS, Compt. rend., *157*, 600 (1913); Ebenda, 408; Assoc. franç. avanc. sci. Congrès Nîmes, 41. sess., p. 397 (1912). — 14) GERBER u. J. SALKIND, Soc. Biol., *74*, 718 (1912). — 15) L. GUIGNARD, Bull. Soc. Bot., *41*, 103 (1894). — 16) GUIGNARD, Ebenda, 67.

lokalisiert. Daß endlich Oxydasen dem Milchsaft nicht fehlen, zeigte RACIBORSKI (**1**) durch die Auffindung seines „Leptomins" im Milchröhreninhalt. Auch die Kautschukmilchsäfte enthalten Oxydase, durch deren Wirkung teilweise die Dunkelfärbung des koagulierten Kautschuks zustande kommt. Damit hat sich SPENCE (**2**) näher beschäftigt. Nach WHITBY (**3**) würde die „Hevease" aus dem Milchsafte von Hevea brasiliensis nur einer Peroxydase entsprechen, und eine Oxygenase dem Milchsaft fehlen. Die Sauerstoffübertragung könnte durch Autoxydation der terpenartigen Milchsaftstoffe erfolgen. Im Milchsaft von Kickxia soll überhaupt keine Oxydase nachweisbar sein (**4**).

Die im Milchsaft vorkommenden Alkaloide sind an anderer Stelle behandelt worden. Doch sei nochmals hervorgehoben, daß in manchen Pflanzen die Alkaloidproduktion streng an die Milchröhren geknüpft ist. Dies gilt insbesondere für die Papaveraceen, wie es HESSE (**5**) für das Rhoeadin von Papaver Rhoeas, MOLISCH l. c. für Chelidonium, Sanguinaria, Bocconia, Argemone und Eschscholtzia nachgewiesen hat. Auch die im Milchsafte von Papaver somniferum und Rhoeas schon von SERTUERNER (**6**) entdeckte Mekonsäure gehört zu den spezifischen Produkten der Milchröhren. Diese Säure läßt sich nach Zerlegung der Alkaloidsalze, in denen Mekonsäure vor allen gebunden vorkommt, mittelst Ammoniak aus der Lösung als Barytsalz ausfällen. Aus Wasser krystallisiert hat sie die Zusammensetzung $C_7H_4O_7 + 3H_2O$. OST sowie REIBSTEIN (**7**) haben ihre Konstitution aufgeklärt und ihre stickstoffhaltigen Derivate als Derivate des Pyridons erkannt. Mekonsäure ist Oxypyrondicarbonsäure:

$$CO<\begin{matrix}C(COOH):C(COOH)\\CH:C(OH)\text{———————}\end{matrix}>O$$

BORSCHE versuchte die Mekonsäure zu erklären als Dihydrat der Oxyaceton-dioxalsäure: $HOOC \cdot C(OH)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C(OH)_2 \cdot COOH$. Schon bei schwachem Erhitzen gibt sie CO_2 ab und geht in Oxypyronmonocarbonsäure oder Komensäure über. Komensäure ist

$$\begin{matrix}COOH \cdot C \cdot O \cdot CH\\ \| \qquad\quad \|\\ HC \cdot CO \cdot C(OH)\end{matrix}$$

Das im Papavermilchsafte schon 1830 von COUERBE (**8**) entdeckte Mekonin hat mit Mekonsäure nichts zu tun, trotz einiger Analogien in der Konstitution. Mekonin ist das Lakton der (unbeständigen) Mekoninsäure.

$(OCH_3)_2C_6H_2 \cdot CH_2OH \cdot COOH$
Mekoninsäure

OCH_3 · [Benzolring mit OCH_3 oben] $<\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}>O$
Mekonin

---

1) M. RACIBORSKI, Ber. bot. Ges. (1898), p. 52. Vgl. auch MOLISCH, l. c. p. 63. — **2**) D. SPENCE, Biochem. Journ., *3*, 165 (1908). — **3**) G. ST. WHITBY, Kolloid-Ztsch., *12*, 147, 190 (1913). — **4**) FR. FRANK u. GNÄDINGER, Gummi-Ztg., *25*, 840, 877 (1911). — **5**) O. HESSE, Lieb. Ann., *185*, 329 (1877). — **6**) SERTUERNER, Trommsdorffs Journ. Pharm., *13*, 1 u. 234 (1805). ROBIQUET, Ann. Chim. et Phys. (2), *53*, 425 (1833). LIEBIG, Ebenda, *54*, 26 (1833). — **7**) H. OST, Journ. prakt. Chem., *19*, 77; *23*, 439 (1881); *27*, 257 (1882). F. REIBSTEIN, Ebenda, *24*, 276 (1881). A. PERATONER, Chem. Zentr. (1902), I, 1365; 1905, II, 678. W. BORSCHE, Ber. chem. Ges., *49*, 2538 (1916). HEIDUSCHKA u. FAUL, Arch. Pharm., *255*, 482 (1917). Mikrochem. Nachweis mit Chlorzinkjod: TUNMANN, Apoth.-Ztg., *31*, 499 (1916). Farbenreaktionen u. Darstellung der Mekonsäure: L. VALENTI, Boll. Chim. Farm., *44*, 373 (1905). — **8**) COUERBE, Ann. Chim. et Phys., *5*, 180 (1833). J. HESSERT, Ber. chem. Ges., *11*, 237 (1878).

FREUND (1) hat das Mekonin auch in der Wurzel von Hydrastis canadensis vorgefunden. Diese Vorkommnisse sind kaum anders aufzufassen, als daß das Mekonin in beiden Fällen aus Alkaloiden durch Oxydation entsteht. Im Opium kann es dem Narkotin entstammen, aus welchem man Mekonin bei der Oxydation mit HNO_3 darstellen kann; ebenso kann es über Opiansäure aus dem Hydrastin physiologisch entstehen. Das giftige, schwere Hauterkrankungen und Allgemeinsymptome erzeugende Prinzip von Rhus Toxicodendron, venenata, diversiloba und anderen Arten der Gattung Rhus ist nach SCHWALBE (2) im Inhalt der Milchsafthaare dieser Pflanzen enthalten. Diese feinen, mit den Milchsaftschläuchen kommunizierenden Haare entleeren bei Berührung ihren Inhalt. PFAFF (3) erklärte den Giftstoff (Toxicodendrol) des Rhus-Milchsaftes für eine phenolartige Substanz. Die Toxicodendronsäure von MAISCH ließ sich nicht als toxisches Prinzip bestätigen. Nach ACREE und SYME (4) würde der leicht zersetzliche Giftstoff von Rhus Glucosidnatur besitzen. WARREN (5) beschrieb das giftige Harz aus dem Giftsumach als „stark hydroxylierte Verbindung"; die Verbindungen desselben seien ungiftig. Nach STEVENS und WARREN (6) ist der Giftstoff von Rhus venenata DC. ein nichtglucosidischer harzartiger Körper, dessen Eigenschaften und Reaktionen dort näher mitgeteilt werden. Auch der Milchsaft von Calotropis procera soll nach LEWIN (7) ein giftiges Harz $C_{16}H_{27}O$ von digitalisartiger Wirkung enthalten. — Aus Cecropia peltata wurde ein krystallisiertes „Cecropin" aus den Blättern, aus der Wurzel „Cecropiasäure" angegeben (8).

Im Milchsafte von Rhus vernicifera ist die Ursache der dunklen Verfärbung beim Eintrocknen des Milchsaftes zum „Japanlack" ein aromatischer leicht oxydabler Körper, welcher unter Mitwirkung der Laccase rasch dunkle Farbe annimmt. YOSHIDA, ISHIMATSU und BERTRAND (9) hatten die Substanz als Phenolsäure $C_{14}H_{18}O_2$ „Urushisäure" beschrieben, doch unterliegt es keinem Zweifel, daß diese Präparate Gemenge darstellten. TSCHIRCH und STEVENS (10) gelang es nicht, daraus krystallinische Stoffe zu isolieren; sie kamen zu einer stickstoffhaltigen Harzmasse, die sie in die Fraktionen „Urushin" und „Oxyurushin" schieden. Außerdem ergab sich ein in Petroläther löslicher Giftstoff „Verniciferol", der mit der Substanz aus Rhus Toxicodendron verwandt schien, doch nicht rein dargestellt werden konnte. MAJIMA (11) gelang es nachzuweisen, daß der oxydable Stoff des Milchsaftes keine Säure, sondern ein zweiwertiges Phenol $C_{20}H_{28}(OH)_2$ darstellt, welches Urushiol genannt wurde. Es dürfte einen Benzolring mit einer ungesättigten aliphatischen Seitenkette enthalten; in der trockenen Destillation entstehen Brenzcatechin und aliphatische Kohlenwasserstoffe, bei

1) FREUND, Ber. chem. Ges., *22*, 459 (1889). — 2) SCHWALBE, Münch. med. Woch.sch. (1902), Nr. 39. Giftige Rhus-Arten: L. E. WARREN, Middl. Drugg. and Pharm. Rev., *44*, 149 (1910). — 3) Zit. bei SCHWALBE, l. c. Ältere Lit. über Rhus schon ACHARD, Crells Ann. (1787), I, 387 u. 494. — 4) ACREE u. SYME, Chem. Zentr., 1906, II, 1441; Journ. Biol. Chem., *2*, 547 (1907). MC NAIR, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 1417. ACREE, Ebenda, p. 1425. — 5) L. E. WARREN, Pharm. Journ. (4), *29*, 531 (1909). — 6) A. B. STEVENS u. L. E. WARREN, Amer. Journ. Pharm., 1907; Chem. Zentr., 1908, I, 270. — 7) L. LEWIN, Arch. exp. Pathol., *71*, 142 (1913). — 8) Anonym, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *43*, 63 (1905). — 9) H. YOSHIDA, Journ. Chem. Soc., *43* (1883), p. 472. HITCHCOCK, Just (1890), II, 301. ISHIMATSU, zit. bei TSCHIRCH u. STEVENS. BERTRAND, Ann. Chim. et Phys. (6), *12*, 115 (1897); Bull. Soc. Chim., *11*, 614, 717 (1894). H. PUDOR, Ztsch. öffentl. Chem., *16*, 315 (1910). — 10) A. TSCHIRCH u. A. B. STEVENS, Arch. Pharm., *243*, 504 (1905). — 11) R. MAJIMA u. S. CHŌ, Ber. chem. Ges., *40*, 4390 (1907); *42*, 1418, 3664 (1909); *45*, 2727 (1912). MAJIMA u. NAKAMURA, Ebenda, *46*, 4080 (1913). MAJIMA, Ebenda, *48*, 1593, 1597, 1606 (1915); Ebenda, *53*, 1907 (1920); Journ. Coll. Eng. Tokyo, *4*, 89 (1908).

der Behandlung mit HNO_3 Korksäure. Hydro-Urushiol ist nach MAJIMA ein Pentadecyl-dioxybenzol der Konstitution

OH
· OH
· $C_{15}H_{31}$

. Wahrscheinlich ist dasselbe Phenol auch in dem „Thitsi" genannten Milchsaft der verwandten Melanorrhoea usitata aus Birma enthalten (1).

Im Milchsafte von Antiaris toxicaria erwies sich der als Antiarol bezeichnete, von WILL und KILIANI (2) isolierte Stoff in den Untersuchungen von THOMS (3) als 1-Oxy-3,4,5-trimethoxybenzol

OH
H_3CO · · OCH_3
OCH_3

Plumierasäure, als Kalksalz im Milchsafte der Plumiera acutifolia (4) scheint eine substituierte Dioxyzimtsäure $C_{20}H_{10}O_5$ zu sein:

$$C_6H_2(OH)_2(CH_2OH)(CH : CH \cdot COOH).$$

Wichtig ist das Vorkommen alicyclischer Verbindungen in manchen Milchsäften. Im Gabun-Kautschuk hatte GIRARD (5) zuerst eine krystallisierbare Substanz $C_8H_{26}O_6$, „Dambonit" nachgewiesen, welche mit JH behandelt Methyl abspaltet unter Bildung von $C_6H_{12}O_6$ „Dambose". MAQUENNE (6) erkannte die Identität dieser Dambose mit Inosit, als dessen Methyläther der Dambonit aufzufassen ist. Nach DE JONG (7) ist Dambonit ein Dimethyläther eines inaktiven Inosits: $C_6H_{10}O_6(CH_3)_2$. F 206°, unlöslich in Benzol. Der Matezit $C_{10}H_{20}O_9$, welchen GIRARD aus Madagaskar-Kautschuk gewann, ist nach MAQUENNE d-Inosit-Methyläther, und wahrscheinlich identisch mit dem Bornesit von GIRARD aus Borneo-Kautschuk. Hevea-Milchsaft hingegen enthält nach DE JONG (8) Quebrachit, der als Methyläther von l-Inosit aufzufassen ist.

Gerbstoffe sind in manchen, den Milchsäften zugerechneten Produkten sehr reichlich vorhanden (Araceae, Musaceae), während sie in zahlreichen anderen Fällen ganz vermißt werden. Nach MOLISCH finden sich in den Milchsäften einzelner Euphorbia-Arten reichlich Gerbstoffe (Eu. Lathyris), während dieselben anderen Arten fehlen. MOLISCH fand auch, daß auf KOH-Zusatz in manchen Milchsäften rote bis blauviolette Färbungen auftreten (Musa, Alocasia, Scorzonera), jedoch nicht bei dem gerbstoffreichen Milchsaft der Euphorbia Lathyris. Die Eisenreaktion dieser Milchsäfte hat einen schmutziggrünen oder schwärzlichblauen Ton. Doch könnten solche Reaktionen auch von Glucosiden mit aromatischem Paarling herrühren. Chlorogensäure ist bisher nur im Milchsaft von Ficus elastica und Castilloa elastica gefunden worden (9), ist aber vielleicht weiter verbreitet.

---

1) Vgl. L. ROSENTHAL, Farben-Ztg., *19*, 1573 (1914). — 2) WILL, Ber. chem. Ges., *21*, 612 (1888). KILIANI, Chem. Zentr., 1896, II, 591. — 3) THOMS u. SIEBELING, Ber. chem. Ges., *44*, 2115 (1911). — 4) A. C. OUDEMANS jun., Lieb. Ann., *181*, 154 (1876). — 5) A. GIRARD, Compt. rend., *77*, 995 (1873); Bull. Soc. Chim., *21*, 220 (1869). — 6) MAQUENNE, Compt. rend., *104*, 1853. — 7) A. W. K. DE JONG, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *27*, 257 (1908). — 8) DE JONG, Ebenda, *25*, 48 (1906). 9) K. GORTER, Ebenda, *31*, 281 (1912).

Glucoside treten nicht selten im Inhalt von Milchröhren auf und mögen öfters ähnlich wie in anderen Fällen Alkaloide, im Milchsafte lokalisiert gebildet vorkommen (Apocynaceae). Bemerkenswert ist das von MOLISCH festgestellte Vorkommen von Indican oder Indoxylglucosid im Milchsaft von Echites religiosa. Toxische Glucoside dürften speziell bei Moraceen, Apocynaceen und Asclepiadaceen oft im Milchsaft lokalisiert auftreten. So u. a. bei Antiaris toxicaria, woselbst das von PELLETIER und CAVENTOU (**1**) entdeckte toxische Antiarin vorkommt, dessen Glucosidnatur DE VRIJ und LUDWIG (**2**) erkannten. Antiarin $C_{27}H_{40}O_{10}$, eine in Wasser und Alkohol lösliche, krystallisierbare Substanz F 225°, die in mehreren isomeren Modifikationen existiert. Ihre Natur hat besonders KILIANI (**3**) aufgeklärt. Mit Fe-hältiger H_2SO_4 gibt Antiarin eine goldgelbe bis gelbrote Reaktion. Bei der Hydrolyse entsteht Antiarigenin $C_{21}H_{28}O_5$, welches eine Aldo- oder Ketogruppe enthält und die der Rhamnose isomere Methylpentose Antiarose $C_6H_{12}O_5$ abspaltet, einen stark links drehenden Zucker. Die meisten Milchsaftbestandteile der Apocynaceen und Asclepiadeen sind wenig gekannt. Cynanchol, welches BUTLEROW (**4**) vom Milchsafte des Cynanchum acutum L. angegeben hatte, ist z. B. nach HESSE (**5**) keine einheitliche Substanz. Dasselbe gilt augenscheinlich vom „Asclepiol“, des Milchsaftes von Asclepias Cornuti u. a. m.

Phytosterinartige Stoffe sind nicht selten in Milchsäften festgestellt. Von HESSE wurde aus dem Milchsafte des Cynanchum acutum ein Cynanchocerin F 145° angegeben; aus dem Milchsafte von Lactuca virosa gewannen WALZ und LUDWIG (**6**) das Lactucerin, welches 53% des käuflichen „Lactucariums“ bilden soll. HESSE (**7**) gelang es, diesen Stoff durch Veresterung mit Essigsäure in die isomeren Bestandteile α- und β-Lactucerol $C_{18}H_{30}O$ zu zerlegen; doch nahm KASSNER (**8**) an, daß der im Lactuca-Milchsafte vorliegende Stoff ursprünglich eine einheitliche Substanz $C_{28}H_{44}O_2$ sei, die erst durch Einwirkung von KOH die von HESSE erhaltenen Produkte liefert. Man gewinnt Lactucerin durch Extraktion des trockenen Milchsaftrückstandes mit Petroläther. Das Lactucon, welches schon WIGMANN und LENOIR (**9**) aus dem Lattichmilchsaft darstellten, wurde in neuerer Zeit durch FRANCHIMONT, POMERANZ und SPERLING (**10**) untersucht. Es bildet wasserunlösliche Krystalle F 184° der Zusammensetzung $C_{23}H_{36}O_2$, welche beim Erhitzen Lactucol $C_{21}H_{34}O$ liefern, als dessen Essigsäureester das Lactucon aufzufassen ist. Lupeol-Zimtsäure- und Essigsäureester wies VAN ROMBURGH (**11**) im Guttapercha- und Dyera-Milchsaft nach. Lupeol, zusammen mit α- und β-Amyrin findet sich auch nach COHEN (**12**) im Milchsafte von Alstonia costulata Miq., wo SACK und TOLLENS (**13**) drei andere phytosterinartige Stoffe, Alstol, Alstonin und Isoalstonin, angegeben hatten. Lupeol ist wahrscheinlich $C_{31}H_{50}O$. Asclepias syriaca (Cornuti) enthält wahrscheinlich β-Amyrinacetat, mit dem nach COHEN (**14**) auch

---

1) PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. Chim. et Phys. (2), *26*, 57. MULDER, Journ. prakt. Chem., *15*, 422. — **2**) DE VRIJ u. E. LUDWIG, Ebenda, *103*, 253. — **3**) H. KILIANI, Arch. Pharm., *234*, 438 (1896); Ber. chem. Ges., *43*, 3574 (1910); *46*, 667, 2179 (1913). — **4**) A. BUTLEROW, Lieb. Ann., *180*, 349 (1875). — **5**) O. HESSE, Ebenda, *192*, 182 (1878). — **6**) WALZ, Arch. Pharm., *32*, 85 (1839). LUDWIG, Ebenda, *51*, 131 (1847). — **7**) O. HESSE, Lieb. Ann., *234*, 243 (1886); *244*, 268 (1888). — **8**) G. KASSNER, Ebenda, *238*, 220 (1887). — **9**) G. A. LENOIR, Lieb. Ann., *60*, 83 (1846). — **10**) N. FRANCHIMONT, Ber. chem. Ges., *12*, 10 (1879). POMERANZ u. F. SPERLING, Monatsh. Chem., *25*, 785 (1904). FR. SPERLING, Ztsch. österr. Apoth.Ver. (1904), p. 249. — **11**) VAN ROMBURGH, Kgl. Akad. Amsterdam, Juni 1905; Compt. rend., *145*, 926 (1907). — **12**) N. H. COHEN, Arch. Pharm., *245*, 236, 245 (1907); *246*, 510; Rec. Trav. Chim. Pays Bas, *28*, 368 (1909). — **13**) SACK u. TOLLENS, Ber. chem. Ges., *37*, 4110 (1904). — **14**) P. VAN ROMBURGH u. COHEN, Kgl. Akad. Amsterdam. 25. Nov. 1905.

TSCHIRCHS „Balalban" aus Balata identisch ist. Lupeol und Amyrinester finden sich auch im Harz von verschiedenen Kautschuksorten nach HILLEN (1). Im Milchsafte von Alstonia scholaris R. Br. wies ULTÉE α- und β-Amyrinacetat sowie Lupeol nach (2). Phytosterinartige Stoffe aus der Rinde der Wurzel von Calotropis gigantea sind nach HILL und SIRKAR (3) Mudarin $C_{30}H_{48}O_2$, krystallisiert, F 176°, und Akundarin $C_{38}H_{62}O_2$, krystallisiert, F 215°, beide nativ als Ester von Isovaleriansäure gefunden. Schließlich sind Bitterstoffe unbekannter Konstitution häufig anzutreffende Bestandteile des Milchsaftes. Bei Lactuca virosa wurde ein Lactucopikrin und ein Lactucin angegeben (4). Das Lactucin, ein auch in Lact. sativa und altissima beobachteter Stoff, krystallisierbar, bildet 0,3% der Milchsafttrockensubstanz. Seine alkalische Lösung färbt sich an der Luft rot; die Formel wird mit $C_{22}H_{18}O_7$ oder $C_{22}H_{14}O_8$ angegeben. FLOWERS (5), der die Zusammensetzung des Milchsaftes von Lactuca canadensis in verschiedenen Entwicklungsstadien der Pflanze studierte, fand, daß sich die Bitterstoffe erst Ende Juli, wenn die Pflanze voll entwickelt ist, ausbilden. Krystallinische Bitterstoffpräparate aus dem Milchsafte von Taraxacum officinale: Taraxacerin, Taraxacin, gewannen KROMAYER und POLEX (6).

Der Milchsaft vieler Euphorbia-Arten (7) hat eine sehr charakteristische Zusammensetzung, vor allem durch das Zurücktreten des sonst vorherrschenden Kautschuks und das Vorkommen des für diese Euphorbien eigentümlichen, anderweitig nicht beobachteten Euphorbons. Diese Substanz bildet etwa 22% des käuflichen „Euphorbium" von Euph. resinifera Berg und canariensis. HENKE (8) wies es in mehr als 20 anderen Euphorbia-Arten nach. Der Milchsaft der Euph. Tirucalli enthält nach THOMS (9) 81,15% Euphorbonharz und 11,04% reinen Kautschuk. Das von FLÜCKIGER (10) 1868 entdeckte, später von HESSE, OTTOW (11) analysierte Euphorbon hat nach den Feststellungen von TSCHIRCH und PAUL (12), sowie von EMMERLING (13) die Zusammensetzung $C_{30}H_{48}O$, farblose Krystalle von F 115—116°, die Lösung ist rechtsdrehend. Es liefert nach EMMERLING ein Benzoylderivat und gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure, so wie Cholesterin, Dinitroisopropan, so daß die Gruppe $(CH_3)_2C$: präformiert sein muß.

Nach TSCHIRCH und PAUL ist im Euphorbium außer Euphorbon noch eine kleine Menge einer amorphen Harzsäure $C_{24}H_{30}O_6$: Euphorbinsäure und ein Resen enthalten. Aus dem Milchsafte der Euph. candelabro isolierte REBUFFAT (14) ein „Candeuphorbon", dem wohl das gewöhnliche Euphorbon zugrunde liegen dürfte. In einem „falschen Euphorbium" fand LEUCHTENBERGER (15) Pseudeuphorbon $C_{15}H_{24}O$; Pseudeuphorbinsäure $C_{24}H_{26}O_6$; α- und β-Pseudeuphorbonsäure $C_{14}H_{22}O_{10}$ und $C_{18}H_{28}O_{12}$; Resen $C_{25}H_{64}O_{10}$. Unterschichtet man nach TSCHIRCH einen Petrolätherauszug von Euphorbium mit HNO_3haltiger Schwefelsäure, so entsteht eine blutroter beständiger Farbenring. — Über das giftige Prinzip des Milchsaftes von

1) G. H. HILLEN, Arch. Pharm., *251*, 94 (1913); Dissert. Bern 1912. — 2) A. J. ULTÉE, Chem. Weekbl., *11*, 456 (1914). — 3) E. G. HILL u. A. SIRKAR, Journ. Chem. Soc., *107*, 1437 (1915). — 4) KROMAYER, Arch. Pharm., *105*, 3. WALZ, Lieb. Ann., *32*, 85. — 5) H. FLOWERS, Amer. Journ. Pharm. (4), *51*, 343 (1879). — 6) KROMAYER, Arch. Pharm., *105*, 6. POLEX, Ebenda, *19*, 50. — 7) Vgl. J. v. WIESNER, Sitz.ber. Wien. Ak., *121*, I, 79, Febr. 1912. — 8) G. HENKE, Arch. Pharm., *224*, 729 (1886). — 9) H. THOMS, Notizbl. Kgl. bot. Garten Dahlem 1909. — 10) FLÜCKIGER, Jahresber. Chem. (1868), p. 136; Lieb. Ann., *192*, 195 (1878). — 11) W. M. OTTOW, Arch. Pharm., *241*, 223 (1903). — 12) A. TSCHIRCH u. W. PAUL, Ebenda, *243*, 249 (1905). — 13) O. EMMERLING, Ber. chem. Ges., *41*, 1373 (1908). — 14) O. REBUFFAT, Chem. Zentr. (1902), II, 1330. — 15) C. LEUCHTENBERGER, Arch. Pharm., *245*, 690 (1908).

Hura crepitans, welches BOUSSINGAULT und RIVERO (1) als „Hurin" beschrieben, ist nichts Näheres bekannt. SURIE (2) nahm an, daß ein der Crotonölsäure analoger Stoff vorhanden sei: Nach PECKOLTS (3) Analyse enthält der Milchsaft von Hura crepitans L. 11,01% Trockensubstanz, 1,833% Asche, 0,2% krystallisiertes Hurin, 0,537% guttaperchaartige Stoffe, 8% Harz, 0,2% Fett, keinen Kautschuk.

Für die Milchsäfte der Sapotaceen ist die Guttapercha, 1846 durch SOUBEIRAN (4) zuerst beschrieben, der charakteristische Stoff. Sie wird meist von Palaquium- und Payena-Arten für den Handel gewonnen; bei Bassia latifolia wiesen sie HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN (5) nach, für Butyrospermum Parkii FENDLER (6). GAMBLE (7) erwähnt als Guttaperchabäume 50 malayische Sapotaceen aus acht Gattungen. Wesentlich identisch ist mit Guttapercha die Balata von südamerikanischen Mimusops-Arten: M. Balata u. a. (8), sowie das „Chicle" oder Kaugummi von Achras Sapota (9). „Murac" ist ein angeblich von einer Sapotacee stammendes Präparat, welches in seinen Eigenschaften zwischen Gutta, Balata und Kautschuk steht; es soll zwei ähnliche guttaartige Stoffe enthalten (10). Sehr zweifelhaft klingt die Angabe über Vorkommen von Guttapercha im Milchsafte von Calotropis gigantea und procera (11). Die im Milchsafte in feinster Emulsion befindliche Guttapercha stellt nach ihrer Ausscheidung eine weiße klebrige Masse dar, welche an der Luft bald rötlich und spröde wird; sie erweicht bei 60°; ist leicht löslich in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Schon 1859 fand PAYEN (12), daß die Handelsguttapercha ein Gemenge verschiedener Stoffe darstellt; er unterschied das mit kochendem Alkohol extrahierbare, beim Erkalten der Lösung krystallinisch ausfallende „Alban" (15%) das beim Erkalten dieser Lösung nicht ausfallende „Fluavil" (5%) und die im kochenden Alkohol unlösliche Gutta (80% des Materials). In neuerer Zeit befaßte sich OESTERLE (13) mit den Eigenschaften dieser Stoffe, und gab deren Formeln an. Untersuchungen von TSCHIRCH (14) berichteten über Herstellung eines „Krystallalbans" und „Sphäritalbans" aus alter Guttapercha; frische Handelsguttapercha lieferte außer „Sphäritalban" ein „Isosphäritalban" $C_{30}H_{44}O_2$ und „Albanan", kein „Krystallalban". TSCHIRCH faßte die Albane als Oxypolyterpene auf. Weitere Arbeiten von TSCHIRCH betreffen die „Albane" aus Balata und Chicle-gum (15). Gegenwärtig ist die „Alban"-Frage ziemlich

---

1) BOUSSINGAULT u. RIVERO, Ann. Chim. et Phys. (2), *28*, 430 (1825). — 2) J. SURIE, Nederl. Tijdschr. Pharm., *12*, 107 (1900). — 3) TH. PECKOLT, Berichte dtsch. pharm. Ges., *16*, 231 (1906). — 4) SOUBEIRAN, Journ. prakt. Chem., *39*, 373 (1846). M. FARADAY, Pogg. Ann., *74*, 154 (1849). ARPPE, Berzelius' Jahresber., *30*, 424 (1851). — 5) E. HECKEL u. F. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., *101*, 1069 (1886); *106*, 1625 (1888); *107*, 949 (1888); Journ. Pharm. et Chim. (5), *19*, 227 (1889). F. FRANK u. ED. MARCKWALD, Chem. Zentr., 1905, I, 186. — 6) G. FENDLER, Notizbl. Kgl. bot. Garten Berlin, Nr. 37, p. 213 (1906). Palaquium Stapfianum von Neuguinea: R. SCHLECHTER, Tropenpflanzer (1903), p. 467. — 7) J. S. GAMBLE, Kew Bullet. (1907), p. 109. — 8) Vgl. W. LENZ, Arbeit. pharm. Inst. Univ. Berlin, *9*, 232 (1913). Identität mit Guttapercha: W. A. CASPARI, Journ. Soc. Chem. Ind., *24*, 1274 (1905). Chemie: TSCHIRCH u. SCHERESCHEWSKI, Arch. Pharm., *243*, 358 (1905). ROYD, India Rubb. Journ., *60*, 329 (1820). — 9) Vgl. PROCHASKA u. ENDEMANN, Arch. Pharm., *215*, 264 (1879). Chemie: TSCHIRCH u. SCHERESCHEWSKI, Ebenda, *243*, 378 (1905). DUBOSC, Caoutchuc et Gutt., *17*, 10195 (1920). — — 10) K. BING u. P. ALEXANDER, Gummi-Ztg., *21*, 1259 (1907). — 11) WARDEN u. WADDEL, Ber. chem. Ges., *18*, Ref. p. 566 (1885). — 12) PAYEN, Journ. prakt. Chem., *57*, 152 (1859); Compt. rend., *35*, 100. — 13) O. OESTERLE, Arch. Pharm., *230*, 641 (1893). — 14) TSCHIRCH, Arch. Pharm., *241*, 481 (1903). C. O. WEBER, Chem. Zentr., 1904, I, 517. A. TSCHIRCH u. O. MÜLLER, Arch, Pharm., *243*, 114 (1905). — 15) TSCHIRCH u. E. SCHERESCHEWSKI, Ebenda, p. 358, 378.

geklärt. ROMBURGH (1) hat gezeigt, daß das „Krystallalban" Zimtsäureester cholesterinartiger Alkohole umfaßt. Das TSCHIRCHsche „α-Balalban" aus Balata ist nach COHEN (2) β-Amyrinacetat, und mit dieser Verbindung $C_{32}H_{50}O_2$ ist ein Alban aus dem Gutta von Payena und Dyera identisch. Wahrscheinlich findet sich derselbe Stoff bei Asclepias Cornuti. In Dyera costulata (weiße Gutta von Pontianak) findet sich nach TILDEN (3) auch Lupeol. Was die drei Albane aus Chicle-gum betrifft (Achras Sapota), so ist das „α-Alban" nach BOSZ und N. H. COHEN (4) identisch mit α-Amyrinacetat, „β-Alban" ist ein Gemisch von Lupeol- und Amyrinestern, „γ-Alban" scheint β-Cerotinon zu sein. In der Gutta von Palaquium Treubii fanden JUNGFLEISCH und H. LEROUX (5) Paltreubin $C_{30}H_{50}O$ neu auf; seine Chloroformlösung färbt sich mit H_2SO_4 braun. β-Paltreubylalkohol $C_{30}H_{49}$ (OH) kommt nativ in den Blättern von Palaquium Gutta und borneense vor. Paltreubin krystallisiert mit F 260°; es ist den Amyrinen isomer. Zimtsäure ist von FENDLER ferner in Gutta von Butyropermum nachgewiesen, so daß auch hier Zimtsäureester von Amyrin und ähnlichen Stoffen, Lupeol, zu erwarten sind. Der Begriff „Alban" wird also hier wie bei den Kautschukmilchsäften zu streichen sein. Weniger klar ist der Begriff „Fluavil". Für das Chicle-gum wiesen BOSZ und COHEN nach, daß es nur ein Gemenge aller in den „Alban"-Fraktionen vorhandenen Stoffe darstellt. Bis zu einem gewissen Grade haben sich die Ansichten über den Hauptbestandteil der Guttapercha, die Gutta, fördern lassen. OESTERLES Formel für Gutta $(C_{10}H_{16}O)n$ wurde durch die Arbeiten von RAMSAY, CHICK und COLLINGRIDGE (6) nicht bestätigt. RAMSAY und seine Mitarbeiter reinigten Guttapercha durch Lösen in Toluol und Acetonfällung; zuletzt lösten sie die Substanz in Chloroform, und fällten diese Lösung durch Eingießen in Alkohol. Der Niederschlag hatte die Zusammensetzung $C_{34}H_{54}$; er war in frisch gefälltem Zustande äußerst oxydabel. Sein Molekulargewicht konnte durch die kryoskopische Methode nicht bestimmt werden. Bei der trockenen Destillation entstanden Isopren und Kohlenwasserstoffe von Kp. 170° und 300°. Daß die Gutta einen dem Kautschuk ähnlichen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ darstellt, folgt aus den Untersuchungen von HARRIES (7) über die Ozoneinwirkung auf Gutta. Gutta liefert ein Diozonid $C_{10}H_{16}O_6$ wie Parakautschuk; ein Unterschied dieser Diozonide liegt jedoch in der ungleichen Ausbeute an Lävulinaldehyd und Lävulinsäure. Wahrscheinlich handelt es sich um Stereoisomerie dieser Diozonide.

Kautschuk ist eine in Milchsäften sehr verbreitet vorkommende Substanz. Man kennt ihn vor allem aus dem Latex von Moraceen, Euphorbiaceen, Apocynaceen, Asclepiadaceen, Campanulaceen und Compositen in zahlreichen Fällen. Nicht nur Milchröhren, sondern auch einzelne Milchsaftzellen (Idioblasten) können reichlich Kautschuk führen. So enthalten mehrere Celastraceen „Kautschukschläuche" (8). Von Wimmeria hat RADLKOFER (9) zuerst das Vorkommen kautschukführender Idioblasten

1) P. VAN ROMBURGH, Ber. chem. Ges., *37*, 3440 (1904). — 2) N. H. COHEN, Arch. Pharm., *245*, 236 (1907). — 3) W. A. TILDEN, Chem. News, *94*, 102 (1906). — 4) J. E. BOSZ u. N. H. COHEN, Arch. Pharm., *250*, 52 (1912). — 5) E. JUNGFLEISCH u. H. LEROUX, Compt. rend., *142*, 1218 (1906); Bull. Soc. Chim. (4), *1*, 327 (1907); Journ. Pharm. et Chim. (6), *24*, 5 (1906). — 6) W. RAMSAY, H. CHICK u. FR. COLLINGRIDGE, Chem. Zentr. (1903), I, 83. — 7) C. HARRIES, Ber. chem. Ges., *38*, 3985 (1905). Über Guttapercha auch LICHTENBERG, Lieb. Ann., *406*, 227 (1914). — 8) A. METZ, Beihefte bot. Zentr., *15*, 325 (1903). — 9) SOLEREDER, System. Anatomie der Dicotyl. (1899), p. 241.

im Phloëm von Zweigen und Blattleitbündeln angegeben; nach SCHAER (1) liefern die Blätter von Catha edulis erhebliche Mengen Kautschuk. SOLEREDER und FRITSCH (2) geben solche Kautschukzellen für viele Hippocrateaceen an. Gleiche Vorkommnisse bei Menispermaceen (3): Tinomiscium. Von Loranthaceen sind als kautschukführend die Gattungen Struthanthus und Phthirusa aus Venezuela namhaft zu machen (4). Die Früchte von Struth. syringifolius Mart. lieferten 63,08% Kautschuk. Der Kautschuk entsteht hier im Inhalte von Parenchymzellen. — Geringe Kautschukmengen sollen sich nach SACK (5) im Safte der Bananenpflanze finden. Im Milchsafte der Convolvulaceen ist nach eigenen Erfahrungen ebenfalls Kautschuk nachzuweisen. Erwähnt sei sodann als kautschukliefernde Pflanze u. a. die Moracee Bleekrodea tonkinensis Dub. u. Eb., deren Milchsaft 70% Kautschuk enthalten soll (6). Bezüglich vieler brasilianischer Euphorbiaceen gab PECKOLT (7) Daten. Hevea brasiliensis ist die wichtigste kautschukliefernde Pflanze des brasilianischen Waldgebietes (8). Die Analyse ihres Milchsaftes ergab bei 7—8jährigen Bäumen, welche jeden 2. Tag gezapft wurden, nach BEADLE und STEVENS (9) folgende Daten: Gesamttrockensubstanz 40%, bei starkem Zapfen 30%; D 0,980—972. Die Trockensubstanz des Latex außer Kautschuk war 2,5% Nichtkautschuk. Der Milchsaftrückstand aus Blattstielen liefert 13,02% Protein, 7,12% Acetonextrakt, 1,17% Asche und 78,67% Kautschuk: der getrocknete Milchsaft aus 10jährigen Stämmen 4,13% Acetonextrakt, 5,08% Eiweiß, 1,75% Asche und 89,04% Kautschuk. Wichtige Kautschukpflanzen sind verschiedene Manihot-Arten; außer M. Glaziovii noch dichotoma, heptaphylla, piauhyensis u. a. (10). Von Euphorbien wurde bei Eu. rhipsaloides Welw. 18—25% Kautschuk gefunden (11); bei Eu. Tirucalli nach THOMS (12) 11,04% Reinkautschuk; Eu. elastica (deren Zugehörigkeit zu einer anderen Gattung nicht ausgeschlossen ist) nach JUMELLE (13) 32% Kautschuk. Von europäischen Arten würden technisch in Betracht kommen Euph. Cyparissias und Peplus, sowie Euph. Wulfeni (14). Über Apocyneen aus Brasilien berichtete PECKOLT (15). Wichtig sind Hancornia-Arten; Kickxia (syn. Funtumia) elastica Preuss (16), hier bis 45% des Milchsaftes Reinkautschuk; in frischem Milchsaft nach SPENCE (17) 76,2% Wasser, 19,85% Kautschuk, 2% Harz, Gesamt-N 0,438%. Dyera costulata Hook. 10—20% Kautschuk (18); Landolphia-Arten (19); Clitandra

1) SCHAER, Chem.-Ztg., *23*, Nr. 79 (1899); Just (1899), II, 57. — 2) F. E. FRITSCH, Beihefte bot. Zentr., *11*, 283 (1902); Bot. Zentr. (1903), *93*, 497. — 3) J. MAHEU, Compt. rend., *141*, 958 (1905). — 4) G. FENDLER, Gummi-Ztg., *20*, 181 (1905). O. WARBURG, Tropenpflanzer (1905), p. 633. H. ILTIS, Sitz.ber. Wien. Ak., *120*, I, März 1911. A. BORZÌ, Boll. Orto Bot. Palermo, *6*, 15 (1907). — 5) J. SACK, Chem. Zentr., 1906, I, 1106. — 6) EBERHARDT u. M. DUBARD, Compt. rend., *149*, 300 (1909); Bull. économ. Indo-Chine, *10*, 520 (1908). O. STAPF, Kew Bull. (1908), p. 262. — 7) TH. PECKOLT, Ber. pharm. Ges., *15*, 183 (1905); *16*, 22 (1906); Ebenda, 176, 231. Hier auch Angaben über Manihotoxin, Ophthalmoblaptin und andere Milchsaftgiftstoffe. — 8) E. ULE, Englers Jahrb., *35*, 663 (1905). — 9) CL. BEADLE u. H. P. STEVENS, The Analyst, *36*, 6 (1911). WHITBY, India Rubber Journ., *58*, 895 (1919). — 10) A. ZIMMERMANN, Der Pflanzer, *4*, 193 (1908). O. LABROY, Journ. d'Agricult. trop., *8*, 65 (1908). — 11) S. AXELROD, Gummi-Ztg., *19*, 1079 (1905); vgl. Ebenda, p. 957. — 12) H. THOMS, Notizbl. Kgl. bot. Garten Dahlem 1909. — 13) H. JUMELLE, Compt. rend., *140*, 1047 (1905). — 14) Vgl. SCHEERMESSER, Pharm. Ztg., *60*, 591 (1915). G. KLEIN, Ztsch. landw. Versuchsw. Österr., *20*, 225 (1917). — 15) TH. PECKOLT, Ber. dtsch. pharm. Ges. (1909), p. 529; (1910), p. 37. — 16) Vgl. H. STRUNK, Ber. pharm. Ges., *16*, 214 (1906). HENRY u. AMMANN, Caoutchuc et Gutt., *16*, 10003 (1919). — 17) D. SPENCE, Liverpool Univ. Inst. Comm. Research. in the Tropics, II, 105 (1907). — 18) J. DYBOWSKI, Compt. rend., *152*, 98 (1911). — 19) Vgl. A. CHEVALIER, Bull. Soc. Bot., *53*, 17 (1906).

elastica; Tabernaemontana sphaerocarpa (1); die Knollen der Asclepiadacee Rhaphiacme utilis Br. et Stpf. angeblich reich an Kautschuk (Bitinga Rubber) (2). Sehr kautschukreich ist Asclepias Cornuti (3). Von Compositen enthalten Lactuca-Arten nicht wenig Kautschuk: Bei Lactuca viminea 0,5% der Pflanze (4); bei L. Scariola 12,85% Harz und 1,58% Reinkautschuk, L. canadensis 11,42% Harz und 2,19 Kautschuk (5). Bei Parthenium argentatum Gray, der „Guayule" Kautschukpflanze, erhielt WHITTELSEY (6) aus der Stammrinde 21,4%, Wurzelrinde 19,5%, Zweigen und Blätter 9,7%, Wurzelholz 2,0% Kautschuk. Bei dieser Pflanze begünstigt trockener Standort die rasche Bildung des Kautschuks. Im übrigen ist die Meinung irrig, daß eine Pflanze unter bestimmten Lebensbedingungen überhaupt keinen Kautschuk bilde (7). Mikrochemische Erfahrungen über Nachweis und Vorkommen von Kautschuk finden sich bei MOLISCH (8) dargestellt.

Für die Gewinnung des Rohkautschuks aus dem Milchsaft ist sowohl die Art des „Zapfens" der Bäume, wie die Methode der Abscheidung aus dem Milchsafte in hohem Grade von Einfluß. Die Folgen der Eingriffe des Zapfens, welches bei Hevea gewöhnlich im schraubig angelegten Einschnitt geschieht, haben FITTING und SIMON eingehend studiert (9). Nach ZIMMERMANN (10) fördert Abkratzen der äußeren Borkenlagen den Milchsafterguß bei Manihot Glaziovii deutlich. Derselbe Forscher (11) fand für Manihot als ausgezeichnetes Mittel zur Koagulation des Milchsaftes einen Zusatz von 1,5% Calciumchlorid. Für den Euphorbia Tirucalli-Milchsaft empfahl es sich, 1—2% Tannin oder Alkohol anzuwenden (12).

Bei Kickxia elastica ist die Koagulation des Milchsaftes wesentlich schwieriger (wegen des reichen Eiweißgehaltes?) und bietet ganz andere Verhältnisse als der Manihot-Milchsaft (13). Mit Formalin versetzter Milchsaft bleibt zwar flüssig, doch ist die Verteilung des Kautschuks darin nicht mehr dieselbe wie im frischen Latex (14). Frisch dialysierter Hevea-Latex koaguliert nach BEADLE und STEVENS rasch mit 0,15% Essigsäure. Schon starke Verdünnung mit Wasser pflegt die Fähigkeit zur Gerinnung des Milchsaftes wesentlich zu erhöhen. Es erfolgt dann beim Stehen ein Abrahmen unter Klärung der darunter stehenden Flüssigkeit, ein Vorgang, der noch rückgängig gemacht werden kann (15). Die zweite Phase der Kautschukabscheidung ist nicht mehr umkehrbar. Wie das Agglutinieren der

1) P. SIEDLER, Arb. pharm. Inst. Berlin, *11*, 166 (1914). ULTÉE, Chem. Weekbl., *13*, 183 (1916). — 2) O. STAPF, Kew Bull., *5*, 209 (1908); Anonym. Bull. Imp. Inst., *6*, 390 (1908). — 3) Vgl. G. KLEIN, l. c. 1917. — 4) V. GRAFE u. K. LINSBAUER, Ztsch. landw. Vers.wes. Österr., *12*, 126 (1909). — 5) CH. P. FOX, Journ. Ind. Eng. Chem., *5*, 477 (1913). — 6) TH. WHITTELSEY, Ebenda, *1*, 245 (1909). FR. E. LLOYD, Carnegie Inst. Washington Publ., *139* (1912). P. ALEXANDER, Ber. chem. Ges., *44*, 2320 (1911). H. ROSS, Ber. bot. Ges., *26*, 248 (1908). Atractylis gummifera: WUNSCHENDORFF, Journ. Pharm. et Chim. (7), *20*, 318 (1919). — 7) Vgl. A. CHEVALIER, Compt. rend., *141*, 683 (1905). — 8) H. MOLISCH, Mikrochemie d. Pfl., Jena 1913, p. 148. O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie 1913, p. 249. — 9) H. FITTING, Tropenpflanzer, *13*, Beih. 2 (1909). S. V. SIMON, Ebenda, *17*, 63 (1913). Auch W. R. TROMP DE HAAS, Ann. jard. bot. Buitenzorg, 3. Suppl., I, 443 (1910). Treub-Festschrift. — 10) A. ZIMMERMANN, Der Pflanzer, *10*, 180 (1914). — 11) ZIMMERMANN, Ebenda, *7*, 499 (1911). Anwendung von Carbolsäure: Ebenda (1905), p. 305; *2*, 49 (1906); *3*, 49 (1907). Ferner TH. MARX, Ebenda, *10*, 149 (1914). W. SCHELLMANN, Ebenda, *2*, 1 (1906); *4*, 39 (1908). — 12) ZIMMERMANN, Ebenda, *7*, 742 (1911). — 13) Vgl. C. KINZELBACH u. ZIMMERMANN, Der Pflanzer, *5*, 33 (1909). G. FLAMANT, Caoutchouc et Guttapercha, *9*, 5939 (1912). — 14) Vgl. CL. BEADLE u. H. P. STEVENS, Orig. Com. 8. Intern. Congr. Appl. Chem., *9*, 17 (1912); Kolloid-Ztsch., *13*, 207 (1913). — 15) Hierzu: V. HENRI, Soc. Biol., *60*, 700 (1906). Hier exakte Versuche über den Einfluß von Säuren, Erdalkalisalzen usw.: E. FICKENDEY, Kolloid-Ztsch., *8*, 43 (1911). Verdünnung: DE JONG u. TROMP DE HAAS, Ber. chem. Ges., *37*, 3301 (1904).

Kautschukkügelchen bei der Milchsaftgerinnung zustandekommt, ist noch nicht endgültig entschieden; wahrscheinlicher ist es, daß sie durch einen zäh-klebrigen Harzüberzug verbunden werden, als daß Eiweißkörper hierbei eine Rolle spielen (**1**). Ebenso darf man eher voraussetzen, daß der Kautschuk im Milchsafte fertig vorhanden ist, als daß er durch Polymerisierungsvorgänge erst während der Abscheidung entsteht (**2**). Daß Oxydasenwirkungen bei der Kautschukgerinnung in Betracht kommen, woran erst in neuerer Zeit gedacht wurde, ist sehr wahrscheinlich, ebenso, daß Bacterien und deren Oxydasen eine Rolle spielen können. Manche der genannten Agentien (Ca-Ionen, Wasserstoff-Ionen) wirken vielleicht nur durch ihren Einfluß auf Fermentreaktionen (**3**).

Wenn man nach GIRARD (**4**) frischen Milchsaft mit dem gleichen Volum 95% Alkohols versetzt, so erhält man für den Kautschukgehalt folgende Zahlen: Hancornia 31,6%; Landolphia 33,4%; Hevea 42,6%; Castilloa 32,9%; Ficus macrophylla 37,5%; Fic. elastica 17,3%; Fic. laevigata 28%; Kickxia 27%. Aus Sonchus oleraceus gewann KASSNER (**5**) 0,16—0,25% des Pflanzenmaterials an Kautschuk. Demselben Forscher (**6**) lieferte Asclepias Cornuti im Mai 0,15%, im August 1,13%, im September 1,61% Kautschuk. Im Petrolätherextrakt dieser Pflanze befanden sich 20 bis 25% Kautschuk. Die Rinde der Apocynacee Parameria vulneraria Radlk. lieferte ZIPPERER (**7**) 8,5% Kautschuk.

Chemisch wurde der Kautschuk schon 1791 durch FOURCROY (**8**) und 1801 von ROXBURGH (**9**) untersucht. PAYEN (**10**) und FARADAY erkannten seine wesentliche Konstitution als Kohlenwasserstoff. Durch trockene Destillation gewann BOUCHARDAT (**11**) aus Kautschuk Kohlenwasserstoffe verschiedenen Siedepunktes; unterschieden wurden: Isopren C_5H_8; Kautschin $C_{10}H_{16}$, Kp. 176—180°; Heveen $C_{15}H_{24}$ Kp. 250—255° und höhere Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $(C_5H_8)x$. BOUCHARDAT erkannte auch bereits die Beziehung des Kautschuks zu den Terpenen. 1885 bewies WALLACH die Identität von Kautschin mit d-Limonen. Das von EULER (**12**) auch synthetisch dargestellte Isopren ist β-Methyldivinyl $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2:CH}\!\!>\!C:CH_2$.

Beim Erhitzen von Isopren mit Eisessig auf 100° und etwas darüber im geschlossenen Rohr findet Polymerisierung statt unter Bildung von künstlichem Kautschuk $(C_{10}H_{16})n$ [(F. HOFMANN (**13**)]. Schon bei längerer Aufbewahrung

1) A. W. K. DE JONG u. W. R. TROMP DE HAAS, Teijsmannia, *15*, 513 (1904). WEBER, Ber. chem. Ges., *36*, 3108 (1903). Auch G. BERTRAND, Caotchouc et Guttapercha, *6*, 3216 (1910). — **2**) Hierzu C. O. WEBER, Ber. chem. Ges., *36*, 3108 (1903). FR. EDUARDOFF, Gummi-Ztg., *23*, 809 (1909). Zusammenfassung über Koagulation: HÜBENER, Kolloid-Ztsch., *16*, 5 (1915). — **3**) Lit. DENIER u. VERNET, Compt. rend., *165*, 123 (1917). CAMPBELL, Journ. Soc. Chem. Ind., *36*, 274 (1917). STEVENS, Ebenda, p. 365. BARROWCLIFF, Ebenda, *37*, 48 u. 262 (1918). VERNET, Caoutchuc et Gutt., *17*, 10193 (1920). — **4**) Vgl. L. LINDET, Bull. Soc. Chim. (3), *19*, 812 (1898). — **5**) G. KASSNER, Arch. Pharm., *223*, 481 (1885). — **6**) KASSNER, Landw. Vers.stat., *33*, 241 (1886); Arch. Pharm., *224*, 97. — **7**) ZIPPERER, Ebenda, *223*, 817 (1885). — **8**) FOURCROY, Ann. de Chim., *11*, 225 (1791). — **9**) W. ROXBURGH, Crells Ann. (1801), II, 220. — **10**) PAYEN, Compt. rend., *34*, 2. THOMSON, Schweigg. Journ., *35*, 491 (1822). J. DALTON, Journ. prakt. Chem., *10*, 121 (1837). HIMLY, Berzelius' Jahresber., *16*, 338 (1837). — **11**) A. BOUCHARDAT, Journ. prakt. Chem., *13*, 114 (1838); Bull. Soc. Chim., *24*, 108 (1875); Ber. chem. Ges., *12*, 2261 (1879). — **12**) W. EULER, Ber. chem. Ges., *30*, 1989 (1897); Journ. prakt. Chem., *57*, 131 (1898); Chem. Zentr., 1898, I, 247; auch W. MOKIEWSKI, Ebenda, 1899, I, 589; 1900, II, 331. Isopren, Eigenschaften: W. HARRIES, Ber. chem. Ges., *47*, 1999 (1914). — **13**) Vgl. F. HOFMANN, Chem.-Ztg., *36*, 946 (1912). C. HARRIES, Gummi-Ztg., *24*, 850 (1910); Ber. chem. Ges., *48*, 863 (1915). W. H. PERKIN jun., Journ. Soc. Chem. Ind., *31*, 616 (1912).

findet Polymerisation statt (1). Die Arbeiten von OSTROMYSSLENSKI (2) haben ergeben, daß man Kautschuk unter Umgehung des Polymerisierungsvorgangs synthetisch erhalten kann, entweder durch Einwirkung von Zink auf Kauprenbromid oder durch Umwandlung von β-Myrcen in n-Isoprenkautschuk. Letzterer Vorgang hat besonders physiologisches Interesse. Bei vorsichtigem Erhitzen von Isopren bildet sich ein myrcenartiger Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ von der Form $CH_2 : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH_2$, der als β-Myrcen bezeichnet wurde. Mit Na und Benzoylperoxyd erhitzt, geht derselbe quantitativ in n-Isoprenkautschuk über.

Rohkautschuk läßt, wie schon lange bekannt, einen kleinen Teil in CS_2 und Chloroform unlöslich zurück, nach WEBER 6,5% des Kautschuks (3). Die Elementaranalyse des löslichen Reinkautschuks entspricht sehr genau einer Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$. Ein treffliches Lösungsmittel für Kautschuk ist symmetr. Dichloräthylen (4). Die Kolloidchemie des Kautschuks (5) hat in neuester Zeit höchst intensive Bearbeitung erfahren. In dialysiertem Milchsaft von Hevea zeigen die Harzteilchen anodische Konvektion und werden durch positiv geladene Ionen ausgeflockt: HENRI (6). Die Kautschukkügelchen sind im Rohkautschuk bei starker Vergrößerung deutlich zu unterscheiden, und derselbe bildet durchaus keine strukturlose Masse (7). Bezüglich der Viscosität von Kautschuklösungen und Quellung von Kautschuk sind die Angaben der einschlägigen Literatur (8) einzusehen. Zur Molekulargröße-Bestimmung des Kautschuks hat man eine Reihe von Methoden benutzt, u. a. die Schwefelbindung beim Vulkanisieren (9), und ist zum Ergebnis gekommen, daß das Molekulargewicht bei 3000 liegen dürfte. Bei niederer Temperatur ist das Molekulargewicht weit größer als bei höherer. Der elastische Zustand des Kautschuks existiert nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen. Die Temperatur, bei welcher der Kautschukzustand erscheint, nennt OSTROMYSSLENSKI (10) „Elastizitätstemperatur". Sie liegt bei rohem natürlichem Kautschuk unter Null. Die „tote Temperatur", bei welcher die elastischen Eigenschaften wieder aufhören, ist gleichfalls eine charakteristische Konstante für die verschiedenen isomeren Kautschukarten.

Kautschuk gibt ein Tetrabromid $(C_{10}H_{16}Br_4)x$, woraus zu schließen ist, daß auf ein $C_{10}H_{16}$ im Kautschuk mindstens zwei Doppelbindungen kommen: WEBER (11). Wenn man Kautschuk aus dem Bromid regeneriert,

---

1) S. PICKLES, Journ. Chem. Soc., *97*, 1085 (1910). J. KONDAKOW, Chem. Zentr., 1912, I, 1718. — 2) L. OSTROMYSSLENSKI, Journ. russ. phys.chem. Ges., *47*, 1910, 1928, 1932, 1941 (1915). Vgl. ferner LUFF, Journ. Soc. Chem. Ind., *35*, 983 (1916). ASCHAN, Chem. Zentr., 1918, II, 954. — 3) Harzgehalt: R. DITMAR, Gummi-Ztg., *20*, 394 (1906). F. W. HEINRICHSEN u. J. MARCUSSEN, Ztsch. angew. Chem., *24*, 725 (1911). CL. BEADLE u. STEVENS, Kolloid-Ztsch., *12*, 46 (1913). — 4) EM. FISCHER, Chem. Zentr., 1909, II, 401. Über Löslichkeitsverhältnisse ferner W. A. CASPARY, Journ. Soc. Chem. Ind., *32*, 1041 (1913). S. AXELROD, Gummi-Ztg., *19*, 1053; *20*, 105 (1905). — 5) Kolloide Natur von Kautschuk: F. AHRENS, Chem.-Ztg., *36*, 505 (1912). A. WAGNER, Ebenda, p. 833. ROSSEM, Kolloidchem. Beihefte, *10*, 1 (1918). — 6) V. HENRI, Compt. rend., *144*, 431 (1907). — 7) Vgl. PH. SCHIDROWITZ, Journ. Chem. Soc. Ind., *28*, 6 (1909). — 8) P. SCHIDROWITZ u. GOLDSBROUGH, Ebenda, *28*, 3 (1909). GAUNT, Ebenda, *33*, 446 (1914). GORTER, Dep. van Landbouw, Med. over Rubber, 1915, Nr. 4. VAN ROSSEM, Kolloidchem. Beihefte, *10*, 1 (1918). Quellung: SPENCE u. KRATZ, Kolloid-Ztsch., *15*, 217 (1914). CASPARI, Journ. Chem. Soc., *107*, 162 (1915). BARY, Compt. rend., *161*, 589 (1915). — 9) P. BARY, Ebenda, *154*, 1159 (1912). Ferner F. W. HINRICHSEN, Ztsch. Elektrochem., *17*, 809 (1911). HINRICHSEN u. E. KINDSCHER, Ber. chem. Ges., *42*, 4329 (1909). F. E. BARROWS, Chem. Abstr. Amer. Chem. Soc. (1913), 3547. GLADSTONE u. HIBBERT, Phil. Mag., *28*, 38. — 10) OSTROMYSSLENSKI, Journ. russ. phys.chem. Ges., *47*, 1374 u. 1401 (1915). — 11) C. O. WEBER, Ber. chem. Ges., *33*, 779 (1900). Über

so gelangt man wahrscheinlich zu einem isomeren Kautschukkörper (1). Nach HARRIES (2) wird bei der Rückzersetzung von Hydrohalogen-Guttapercha Kautschuk erhalten. Bei der Schwefeladdition, die bei dem technisch so wichtigen Vulcanisierungsprozeß in Betracht kommt [(vgl. die Fachliteratur (3)], sind teilweise analoge chemische Umsetzungen wie bei Bromierung zu erwarten. — Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure führt schließlich nach HARRIES (4) zu dem Nitrosit $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$. WEBER (5) konnte analog ein Polyprennitrosit $C_{10}H_{16}N_2O_3$ gewinnen. Nitrosit und Tetrabromid des Kautschuks haben für die quantitative Reinkautschukbestimmung große Bedeutung erlangt. Doch gibt die Tetrabromidmethode nach HARRIES (6) infolge der Gegenwart anderer ungesättigter Verbindungen im Rohkautschuk zu hohe Werte, die Nitrositmethode wieder zu niedrige. Die Bromidmethode läßt sich zur einfachen Titration umgestalten.

Die Herstellung von Kautschukozonid versuchte HARRIES (7) zur Aufhellung der Kautschukchemie heranzuziehen. Für eine $C_{10}H_{16}$-Gruppe werden zwei Äqu. Ozon gebunden. Bei der Zerlegung der Ozonverbindung durch Wasser entstehen Lävulinaldehyd und Lävulinsäure, und zwar mehr Aldehyd als Säure. Nur afrikanische Kautschuksorten lieferten GOTTLOB (8) mehr Lävulinsäure ähnlich wie Guttapercha-Ozonid. Bei der Regeneration aus dem Ozonid entsteht außerdem viel Ameisensäure und ein Diketon, nach HARRIES (9) Diacetylpropan: $CH_2{<}{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CO \cdot CH_3}{\searrow}CO \cdot CH_3$, welches sehr leicht Ringschluß erfährt zu $CH_2{<}{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CO \cdot CH}{\geqslant}C \cdot CH_3$, Methyl(1)cyclohexenon.

Die anfängliche Hypothese, daß als Konstitutionselement im Kautschuk das aus Diacetylpropan und Methylcyclohexenon abzuleitende 1,5-Dimethyl-cyclo-octadien $C_{10}H_{16}$ anzunehmen ist, ließ HARRIES später fallen, und hielt es für wahrscheinlich, daß der Kautschuk einen Ringkomplex enthält, in dem der Rest: $:C(CH_3) \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH:$ regelmäßig wiederkehrt. Man hätte etwa den natürlichen Kautschuk in der Form

```
CH3
 |
CH2 · C : CH · CH2
:              :
CH2 · CH : C · CH2
           |
          CH3
```

anzuschreiben, wobei die punktierte Linie eine unbestimmte Anzahl von solchen C-Ketten anzeigt.

Bromierung auch F. EDUARDOFF, Gummi-Ztg., *22*, 387 (1908). J. OSTROMYSSLENSKI, Chem. Zentr., 1912, I, 1980. SCHMITZ, Gummi-Ztg., *34*, 167 (1919).

1) F. KIRCHHOF, Kolloid-Ztsch., *15*, 126 (1914). — 2) C. HARRIES, Ber. chem. Ges., *46*, 733 (1913). Über Kautschuk-Halogenverbindungen ferner F. W. HINRICHSEN, QUENSELL u. KINDSCHER, Ebenda, p. 1283. — 3) Theorie: R. DITTMAR, Kolloid-Ztsch., *1*, 167 (1906). HARRIES, Ber. chem. Ges., *49*, 1196, 1390 (1916). — 4) C. HARRIES, Ebenda, *34*, 2991 (1901); *35*, 3256, 4429 (1902); *36*, 1937 (1903). Ferner K. O. GOTTLOB, Ztsch. angew. Chem., *20*, 2213 (1907). P. ALEXANDER, Ber. chem. Ges., *40*, 1070 (1907). — 5) C. O. WEBER, Ebenda, *35*, 1947 (1902). DITTMAR, Ebenda, *35*, 1401. — 6) C. HARRIES u. H. RIMPEL, Gummi-Ztg., *23*, 1370 (1909). G. HÜBENER, Ebenda, p. 1598. TH. BUDDE, Ebenda, *25*, 269 (1911). G. FENDLER, Ebenda, p. 311. O. KORNECKE, Ebenda, 4 u. 424. F. KIRCHHOF, Ebenda, *27*, 9 (1913). Übersicht: V. GRAFE, Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *6*, 135 (1912). R. DITMAR, Gummi-Ztg., *20*, 364 (1906). Über eine colorimetr. Methode: J. TORREY, India Rubber Journ., *30*, 417, 467. — 7) HARRIES, Ber. chem. Ges., *37*, 2708 (1904); *38*, 1195 (1905); Lieb. Ann., *406*, 173 (1914). — 8) K. O. GOTTLOB, Gummi-Ztg., *22*, 305 (1907). — 9) C. HARRIES, Ber. chem. Ges., *46*, 2590 (1913); *47*, 784 (1914).

Ostromysslenski folgerte aus seinen erwähnten Untersuchungen, daß Kautschuk ein Tetrameres von β-Myrcen oder ein Octomeres von Isopren darstellt. Dies würde in folgender Formel wiederzugeben sein:

$$\begin{array}{l} HC\text{———}[CH_2]_2\cdot C(CH_3):CH\cdot [CH_2]_2\cdot C(CH_3):CH\cdot [CH_2]_2\cdot (CCH_3):CH\cdot [CH_2]_2\cdot C(CH_3) \\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ C(CH_3)\cdot [CH_2]_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot [CH_2]_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot [CH_2]_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot [CH_2]_2\cdot CH \end{array}$$

Kautschuklösungen sind an der Luft leicht oxydabel (**1**). Bei der Einwirkung von Sauerstoffgas werden pro $C_{10}H_{16}$ 4O aufgenommen unter Übergang in alkohollösliche Substanzen (**2**).

Spence (**3**) studierte die Wirkung von Chromylchlorid auf Kautschuk. Die obenerwähnte Möglichkeit, Isopren zu Kautschuk zu polymerisieren, hat angesichts der enormen Bedeutung des Kautschuks für Technik und Industrie eine ausgedehnte Literatur hervorgerufen, die hier nicht behandelt werden kann (**4**). Bemerkt sei nur, daß nach Steimmig (**5**) synthetischer Isoprenkautschuk nicht wie der natürliche Kautschuk 1,5-Dimethylcyclooctadienkomplexe, sondern 1,6-Dimethylcyclooctadienkomplexe zu enthalten scheint.

Auch den Kautschukmilchsäften fehlen „Albane", jenen aus Guttaperchamilchsäften analoge Substanzen, nicht. Doch sind die Kenntnisse von diesen wichtigen Bestandteilen des „Kautschukharzes" noch gering. Nach Spence (**6**) würde es sich bei dem harzreichen Milchsaft von Ficus Vogelii um zwei krystallisierbare Stoffe der Zusammensetzung $C_{16}H_{26}O$ handeln, deren Molekulargröße auf die Formel $C_{32}H_{52}O_2$ schließen läßt; sie wurden als α- und β-Alban bezeichnet. Ob man es etwa mit Diterpendimethylestern zu tun hat, müßte noch geprüft werden. In dem von Tschirch und Müller (**7**) untersuchten Mikindani-Kautschuk sollen zwei Albane mit phytosterinartigen Reaktionen vorkommen, α- und β-Danialban. Zimtsäure ergab sich bei der Behandlung mit alkoholischer KOH nicht.

Über die Entstehung des Kautschuks in der Pflanze lassen sich derzeit noch keine Anhaltspunkte gewinnen. Die Ansicht von R. Ditmar (**8**), wonach Kautschuk ein Reservematerial sei, welches aus Kohlenhydraten entsteht und wahrscheinlich in solche zerfällt, ist unbewiesen und unwahrscheinlich. Ob die obenerwähnten Cyclite oder hydroaromatischen Alkohole mit der Kautschukbildung etwas zu tun haben, ist unbekannt.

---

1) E. Herbst, Ber. chem. Ges., *39*, 523 (1906). Peachey u. Leon, Journ. Soc. Chem. Ind., *37*, 55 (1918). — **2**) St. J. Peachey, Ebenda, *31*, 1103 (1912). Auch F. Kirchhof, Kolloid-Ztsch., *13*, 49 (1913). — **3**) D. Spence u. J. C. Galletly, Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 190 (1911). — **4**) C. Harries, Lieb. Ann., *383*, 157 (1911). Anonym., Journ. Ind. Eng. Chem., *3*, 279 (1911). Harries, Ztsch. angew. Chem., *25*, 1457 (1912); Gummi-Ztg., *26*, 1458 (1912). Harries, Lieb. Ann., *395*, 211 (1913); Ber. chem. Ges., *46*, 733 (1913). K. Dieterich, Ber. pharm. Ges., *22*, 552 (1912). Fr. J. Pond, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 165 (1914). A. Holt, Ztsch. angew. Chem., *27*, 153 (1914). J. Andrejew, Chem. Zentr., 1914, II, 325. Harries, Unters. üb. d. natürl. u. künstl. Kautschukarten, Berlin 1919. Pohle, Kolloidchem. Beih., *13*, 1 (1920). — **5**) G. Steimmig, Ber. chem. Ges., *47*, 350 (1914); Ebenda, 852; hingegen C. Harries, Ebenda, p. 573. Chemie des Kautschuks ferner: Harries, Ztsch. angew. Chem., *20*, 1265 (1907); Gummi-Ztg., *24*, 850 (1910). R. Ditmar, Der Kautschuk, Berlin 1913. R. Ditmar, Monatsh. Chem., *25*, 464 (1904); Ber. chem. Ges., *37*, 2430. P. Alexander, Chem. Zentr., 1904, II, 705. Ed. Marckwald u. F. Frank, Herkommen u. Chemie des Kautschuks (1904). Harries, Ber. chem. Ges., *37*, 2708 (1904). de Jong, Ebenda, 4398. Harries, Ebenda, *38*, 87. Alexander, Ebenda, p. 181. Harries, p. 1195 (1905). G. Fendler, Chem. Zentr., 1904, II, 1670. Ditmar, Kolloid-Ztsch., *16*, 39 (1915). Hübener, Ebenda, *18*, 152 (1916). — **6**) D. Spence, Ber. chem. Ges., *40*, 999 (1907). — **7**) A. Tschirch u. O. Müller, Arch. Pharm., *243*, 141 (1904). — **8**) R. Ditmar, Gummi-Ztg., *19*, 901 (1905).

§ 9.

Idioblastäre Secrete bei Pilzen.

Die bestbekannten Secretbehälter bei Pilzen sind die Milchröhren bei einer Reihe von Agaricineen (Lactaria, Russula u. a.), welche schon von HOFFMANN (1) 1853 beschrieben worden sind, und über die neuere Angaben von BARY und von WEISS (2) vorliegen. Es handelt sich um Gebilde, welche den gegliederten Milchröhren der Papaveraceen und Cichoriaceen ähnlich sind, und wie diese durch Querwandresorption zu kontinuierlichen Röhren werden. Die Zusammensetzung des Milchsaftes von Lactaria ist bisher noch nicht chemisch untersucht worden, und von den durch CHODAT und CHUIT (3) aus Lactaria piperata isolierten Stoffen, der Lactariussäure $C_{15}H_{30}O_2$ und dem harzartigen „Piperon", welchem der Pilz seinen pfefferartigen Geschmack verdankt, ist es nicht bekannt, ob diese Substanzen im Milchsafte lokalisiert gebildet werden.

Nach BAMBEKE (4) gehören „Saftgefäße" und „Gefäßhyphen" zu den Gewebsbestandteilen des Fruchtkörpers fast aller Agaricineen. Ihr Inhalt soll aus Farbstoff, Harz, Fett, Eiweiß, Glykogen, Dextrin (?) bestehen. Bei Lentinus cochleatus Pers. führen sie ein ätherisches Öl, welchem der Pilz den charakteristischen Anisgeruch verdankt. Diese secretführenden Elemente sollen besonders in den peripheren Geweben des Fruchtkörpers reicher entwickelt sein.

Der lackartig glänzende Überzug der Hüte von Polyporus australis Fr. und laccatus Kalchbr. wird nach WETTSTEIN (5) durch eigentümliche Hyphen, welche nach Art der Hautdrüsen von Phanerogamen das Harz nach außen hin abscheiden, produziert. Über die Harzbildung an den Hyphen von Polyporus officinalis sind die Angaben von HARZ und TSCHIRCH (6) zu vergleichen.

Zu den secretführenden Idioblasten sind vielleicht auch die „fettabscheidenden" Hyphen von Flechten, besonders Kalkflechten, zu zählen, über deren Inhalt aber genauere chemische Feststellungen fehlen.

---

1) HOFFMANN, Bot. Ztg. (1853), p. 857; (1859), p. 212. — 2) DE BARY, Pilze (1884), p. 323. G. A. WEISS, Sitz.ber. Wien. Ak., *91*, I, 166 (1885). — 3) R. CHODAT u. PH. CHUIT, Arch. Sci. Phys. Genève (3), *21*, 285 (1889). — 4) K. VAN BAMBEKE, Just (1892), I, 188; Bull. Acad. Roy. Belg. (3), *23*, 472 (1892). G. ISTVANFFY, Beihefte Bot. Zentr. (1895), p. 483; Rev. Mycol. (1896), 1; Just (1896), I, 252. — 5) R. v. WETTSTEIN, Zool. bot. Ges. Wien, *35*, (1885). — 6) HARZ, Bull. Kais. Ges. Naturforsch. Moskau, 1868. A. TSCHIRCH, Die Harze, 2. Aufl. (1906), p. 754.

Nachträge, Ergänzungen und Berichtigungen.

Zu Band I:

p. 1. Geschichtliche Einleitung. Nach E. O. v. LIPPMANN, Chem.-Ztg., *38*, 685 (1914) findet sich der Name „Chemie" zuerst bei Zosimos von Panopolis in Ägypten, wahrscheinlich schon im 3. Jahrhundert unserer Zeitrechnung. *χημεία* bedeutet die Kunst des Gold- und Silbermachens. Gewöhnlich wurde Julius Firmianus Maternus, 337 n. Chr. als die älteste Quelle für diesen Wortgebrauch angegeben. E. O. v. LIPPMANN, Entstehung und Ausbreitung der Alchemie, Berlin 1919. K. SUDHOFF, Naturwiss. 1919, p. 990. Über die Vorgeschichte der physiol. Chem.: J. TEMMINCK GROLL, Pharm. Weekbl, *57*, 149 (1920). Über Demokritos und seine Bedeutung für die moderne Naturwissenschaft handelt L. LOEWENHEIM, Die Wissenschaft Demokrits und ihr Einfluß auf die moderne Naturwissenschaft, Berlin 1914.

p. 16. Vgl. W. A. LOCY, Die Biologie und ihre Schöpfer, deutsch von E. NITARDY, Jena 1915, wo allerdings vorwiegend die morphologische Forschung berücksichtigt wurde.

p. 17. Anm. 3: Ferner H. MOLISCH, Mikrochemie der Pflanze, Jena 1913 und O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie, Berlin 1913; Ber. dtsch. pharm. Ges., *54*, 253 (1914).

p. 21. Periplasmodien: G. TISCHLER, Jahrb. wiss. Bot., *55*, 53 (1915). Chemische Vorgänge in der Zellhaut: A. TSCHIRCH, Arch. Pharm., *252*, 537 (1914); Verhandl. Schweiz. Naturf. Ges. 1914, II, Sect. f. Bot., p. 178; Schweiz. Apoth-Ztg. 1915, Nr. 12; Naturf. Ges. Bern 1917; Schweiz. Apoth.-Ztg., *56*, 162 (1918).

p. 23. Protoplasma-Analyse: an Protozoen TH. PANZER, Ztsch. physiol. Chem., *86*, 33 (1913). Organeiweiß: WIECHOWSKI, Biochem. Ztsch., *81*, 278 (1917). THOMS, Ber. chem. Ges., *50*, 1240 (1917). — Ergastische Stoffe: A. MEYER, Sitz.ber. Ges. Nat. Marburg, 1916, p. 45; Ber. bot. Ges., *33*, 373 (1915); *34*, 168 (1916); *35*, 658 (1918).

p. 24. Kolloidale Strukturen des Plasmas, Solzustand und Plasmafunktion: LEBLOND, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 1150 u. 1220 (1919). — Werke über Kolloidchemie: ZSIGMONDY, Kolloidchemie, 2. Aufl. 1918. WO. OSTWALD, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, Dresden 1915. BECHHOLD, Die Kolloide in Biologie und Medizin, 2. Aufl., Dresden 1919. WO. OSTWALD u. P. WOLSKI, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, Dresden 1920. E. HATSCHEK, Laboratory Manual of Elementary Colloid Chemistry, London 1920. J. PERRIN, Die Atome, deutsch von LOTTERMOSER, 2. Aufl., Dresden 1920. KOHLSCHÜTTER, Die Erscheinungsformen der Materie, Leipzig 1917. L. CASSUTO, Der kolloide Zustand der Materie, deutsch von MATULA, Dresden 1913. THE SVEDBERG, Ber. chem Ges., *47*, 12 (1914). BANCROFT, Journ. physic. Chem., *18*, 549 (1914). V. POESCHL, Einführung in die Kolloidchemie, 5. Aufl., Dresden 1919. J. ALEXANDER, Colloid Chemistry, New York 1919. — Über Bodenkolloide handeln: CAMERON, Journ. physic. Chem., *19*, 1 (1915). P. EHRENBERG, Die Kolloide in Land- und Forstwirtschaft, I. Teil: Die Bodenkolloide, 2. Aufl., Dresden 1918. G. WIEGNER, Boden und Bodenbildung in kolloidchemischer Betrachtung, Dresden 1918.

p. 25. Darstellung beliebiger Substanzen in beliebigem Dispersitätsgrad: WEIMARN, Journ. russ. phys.chem. Ges., *47*, 2133 (1915). WEIMARNS Theorie: BUECHNER und KALFF, Akad. Amsterdam, *28*, 145 (1919).

p. 26. Herstellung von Metallkolloiden: W. HALLE u. E. PRIBRAM, Ber. chem. Ges., *47*, 1398 (1914). C. PAAL u. DEXHEIMER, Ebenda, p. 2195. C. PAAL u. BRÜNJES, Ebenda, p. 2200. — Mittels Hochspannungsinduktor: ZAVRIEFF, Ztsch physik. Chem.,

87, 507 (1914). — Mittels plötzlicher Abkühlung glühender Metalle: KIMURA, Chem. Zentr. 1914, I, p. 97. Elektrische Synthese: DONAU, Kolloid-Ztsch., *16*, 81 (1915). SVEDBERG, Ebenda, *24*, 1 (1919). BÖRJESON u. SVEDBERG, Ebenda, *25*, 154 (1919). GUTBIER u. WEISE, Ebenda, p. 97. BEANS u. EASTLACK, Journ. Amer. Soc. Chem., *37*, 2667 (1915). Synthese durch Sonnen- oder Hg-Licht: HARTWAGNER, Kolloid-Ztsch., *16*, 79 (1915). Bestrahlung mittels Licht, Röntgen- und Radiumstrahlen: NORDENSON, Kolloidchem. Beihefte, *7*, p. 91 (1915). Synthese mittels Schutzkolloiden: PAAL, Ber. chem. Ges., *50*, 722 (1917). AMBERGER, Kolloid.Ztsch., *17*, 47 (1915). KELBER, Ber. chem. Ges., *50*, 1509 (1917). Durch Reduktion: VANINO, Kolloid-Ztsch., *20*, 122 (1917). Elektrolyse: GUTBIER u. WEISE, Ber. chem. Ges., *52*, 1374 (1919). Keimverfahren: REITSTÖTTER, Kolloidchem. Beihefte, 9, p. 221 (1917). Zusammenstellung über Darstellung kolloider Lösungen: BANCROFT, Journ. Franklin Inst., *185*, 373 (1918). Kolloide Metallchloride: KARCZAG, Biochem. Ztsch., *56*, 117 (1913).

p. 27. Osmotischer Druck von Kolloiden: MOORE u. ROAF, Kolloid-Ztsch., *13*, 133 (1913). W. BILTZ, Ztsch. physik. Chem., *83*, 625 u. 683 (1913); Ebenda, *91*, 705 (1916). MAZZUCCHELLI, Gazz. chim. ital., *43*, II, 404 (1914). J. LOEB, Journ. Biol. Chem., *35*, 497 (1918). — Diffusion: HERZOG u. POLOTZKY, Ztsch. physik. Chem., *87*, 449 (1914). ROBERTSON, Pflüg. Arch., *152*, 524 (1913). Diffusion und Fallgeschwindigkeit: WESTGREN, Ztsch. physik. Chem., *89*, 63 (1914). Diffusion in kolloiden Medien: FRANCK, Zentr. Pharm. 1915, Nr. 32. Diffusionsmechanik: SMOLUCHOWSKI, Kolloid-Ztsch., *18*, 48 (1916). Diffusion in Gallerten: FÜRTH u. BUBANOVIC, Biochem. Ztsch., *90*, 265 (1918). — Erwähnenswert ist die rhythmische Erscheinung der sogenannten LIESEGANGschen Ringe: LIESEGANG, Über die Schichtungen bei Diffusion, Leipzig 1907. KÜSTER, Kolloid-Ztsch., *13*, 192 (1913); *14*, 307 (1914). HATSCHEK, Ebenda, *14*, 115 (1914). TILLMANS u. HEUBLEIN, Umschau, *19*, 930 (1915). KÜSTER, Kolloid.Ztsch., *18*, 107 (1916). ASCHOFF, Ebenda, *20*, 253 (1917). CREIGHTON, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 2357 (1914). KÖHLER, Kolloid-Ztsch., *17*, 10 (1915). LIESEGANG, Naturwiss., *3*, 500 (1915). DAVIS, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 1312 (1917). HOLMES, Ebenda, *40*, 1187 (1918). FOSTER, Transact. Roy. Soc. Canada (III), *12*, 55 (1918) und Journ. physic. Chem., *23*, 645 (1919).

p. 28. Über Ultrafiltration: ZSIGMONDY, Ztsch. angew. Chem., *26*, 447 (1913). BECHHOLD, Ebenda, p. 472. KIRSCHBAUM, Biochem. Ztsch., *64*, 495 (1914). COPLANS, Journ. Pathol. and Bact., *18*, 581 (1914). BERCZELLER, Biochem. Ztsch., *84*, 156 (1917). WO. OSTWALD, Kolloid.Ztsch., *22*, 72 (1918); Ebenda, p. 143; Ebenda, *23*, 68 (1918). WALPOLE, Biochem. Journ., *9*, 284 (1916); *10*, 254 (1916) W. BROWN, Ebenda, *9*, 320 (1915). WEGELIN, Kolloid-Ztsch., *18*, 225 (1916). KOBER, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 1226 (1919). GANS, Ann. d. Physik, *62*, 327 (1920). — TYNDALL-Phänomen: WILKE, Ztsch. Elektrochem., *21*, 117 (1914). MECKLENBURG, Kolloid-Ztsch., *16*, 97 (1915); Naturwiss., *3*, 317 (1915). TOLMAN, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 300, 304 u. 575 (1919). BUGGE, Chem. Appar., *2*, 19 (1915). LE BLANC, Ztsch. Elektrochem., *19*, 794 (1913) konnte die Angaben von SPRING über Rohrzucker bestätigen. Gelatine: ARISZ, Akad. Amsterdam, *22*, 240 (1913). Tyndallimetrie: MECKLENBURG, Kolloid-Ztsch., *14*, 172 (1914); *15*, 149 (1914). KANGRO, Ztsch. physik. Chem., *87*, 257 (1914).

p. 29. Ultramikroskopie: ZSIGMONDY, Physik. Ztsch., *14*, 975 (1913). ZSIGMONDY u. BACHMANN, Kolloid-Ztsch., *14*, 281 (1914) beschrieben ein neues „Immersions-Ultramikroskop". FREDERICQ, Arch. internat. Physiol., *14*, 310 (1914). WO. OSTWALD, Kolloid-Ztsch., *13*, 121 (1913). KIMURA, Chem. Zentr., 1914, I, p. 96. BACHMANN, Naturwiss., *3*, 181 u. 191 (1915). SIEDENTOPF, Ztsch. wiss. Mikrosk., *32*, 1 (1915). NAGEOTTE, Compt. rend., *166*, 913 (1918). — Ein neueres Verfahren ist die Nephelometrie zum Vergleiche der Menge suspendierter Teilchen: DIENERT, Compt. rend., *158*, 1117 (1914). KOBER u. GRAVES, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 1304 (1914). KOBER, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 843 (1915); *10*, 556 (1918); Journ. Biol. Chem., *29*, 155 (1917); Journ. Soc. Chem. Ind., *37*, 75 (1918). BLOOR, Ebenda, *22*, 145 (1915). MARSHALL u. BANKS, Proc. Amer. Phil. Soc., *54*, Nr. 217 (1915). CSONKA, Journ. Biol. Chem., *34*, 577 (1918). Koagulometrie: CANNON u. MENDENHALL, Amer. Journ. Physiol., *34*, 225 (1914). BAUDOUIN u. RÉNARD, Compt. rend. Soc. Biol., *83*, 602 (1920). CHENEVEAU u. AUDUBERT, Compt. rend., *170*, 728 (1920); Ann. de Phys. (9), *13*, 134 (1920)

p. 30. Farbe der Kolloidteilchen: EHRENHAFT, Physik. Ztsch., *18*, 352 (1917). Farbe und Dispersität: VOIGT, Kolloid-Ztsch., *15*, 84 (1914). BOUTARIC, Le Radium, *11*, 74 (1914). LORD RAYLEIGH, Nature, *83*,48 (1910). ROLLA, Accad. Lincei (5), *19*, I, 141 (1910). GANS u. HAPPEL, Ann. d. Physik (4), *29*, 277 (1909). E. MÜLLER, Ebenda, *24*, 1 (1907). MIE, Physik. Ztsch., *8*, 769 (1907). ZSIGMONDY, Ztsch. anorgan. Chem., *96*, 265 (1916). POGANYI, Ber. physik. Ges. 1916, p. 298. BERCZELLER, Biochem. Ztsch., *84*, 160 (1917). KIRCHHOF, Kolloid.Ztsch., *22*, 98 (1918). — Form der Teilchen: GANS, Annal. d. Physik, *37*, 881 (1912); *47*, 270 (1915); *62*, 331 (1920). — BROWNsche Bewegung:

G. L. de Haas-Lorentz, Die Brownsche Bewegung und einige verwandte Erscheinungen. Samml. Vieweg, Braunschweig 1913. J. Perrin, Die Atome, deutsch von Lottermoser, 2. Aufl., Dresden 1920. K. Przibram, Pflüg. Arch., *153*, 401 (1913), fand, daß die ungeordnete Bewegung von Paramaecium gleichfalls der Einsteinschen Formel entspricht, wonach das mittlere Quadrat der Verschiebung dem Beobachtungsintervall proportional ist. Brown-Bewegung bei nicht kugelförmigen Teilchen, Bacterien: Przibram, Anzeig. Wien. Akad., *25*, 458 (1912); *26*, 441 (1913). Shaxby u. Emrys-Roberts, Proc. Roy. Soc., A., *89*, 544 (1914). Seelis, Ztsch. physik. Chem., *86*, 682 (1913). Nordlund, Ebenda, *87*, 40 (1914). Iljin, Ebenda, *87*, 366 (1914). Westgren, Ark. Math. Astr. Fysik, Nr. 5 (1913). Bourrières, Compt. rend., *157*, 1416 (1914). Przibram, Anzeig. Wien. Akad., 1914, p. 315. Smoluchowski, Ebenda, 1915, p. 169; Sitz.ber. Wien. Akad., IIa, *124*, 263 (1915); Ann. d. Phys. (4), *48*, 1103 (1915). Schidlof u. Targonski, Compt. rend., *162*, 788 (1916); Physik. Ztsch., *17*, 376 (1916). R. Fürth, Ann. d. Physik, *53*, 177 (1917); *59*, 409; *60*, 77 (1919); Jahrb. f. Radioactiv. u. El., *16*, 319 (1920). — Teilchengrößenbestimmung: A. Dumanski, Kolloid.Ztsch., *13*, 222 (1913). R. Schwarz u. Sturm, Ber. dtsch. chem. Ges., *47*, 1735 (1914). Ehrenhaft, Physik. Ztsch., *15*, 952 (1914). Scherrer, Nachr. Götting. Ges. 1918, p. 98. Burton, Proc. Roy. Soc., A, *95*, 480 (1919). Laski, Ann. d. Physik, *53*, 1 (1917). Wells u. Gerke, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 312 (1919).

p. 33. Ausflockung von Kolloiden: Freundlich u. Ishizaka, Ztsch. physik. Chem., *85*, 398 (1913). Manabe u. Matula, Biochem. Ztsch., *52*, 369 (1913). Michaelis u. Davidsohn, Ebenda, *54*, 323 (1913). Rohland, Ebenda, *58*, 202 (1913). Spiro, Ebenda, *54*, 155; *56*, 11 (1913); *59* 337 (1914). Pechstein, Ebenda, *58*, 171 (1913). Galecki u. Kastorskij, Kolloid-Ztsch., *13*, 143 (1913). Kimura, Chem. Zentr. 1914, I, p. 97. Freundlich u. Schucht, Ztsch. physik. Chem., *85*, 641 u. 660 (1913). Freundlich u. Pape, Ebenda, *86*, 458 (1914). Michaelis, Nernst-Festschr. Halle 1912, p. 308. Walpole, Journ. of Physiol., *47*, H. 3 (1913). Young u. Pingree, Journ. physik. Chem., *17*, 657 (1914). Hardy, Journ. of Physiol., *47*, 108 (1914). Bender, Kolloid-Ztsch., *14*, 255 (1914). Hauser u. Lewite, Ebenda, *16*, 33 (1915). Freundlich, Ebenda, p. 36. Marusawa, Ztsch. physik. chem. Biol., *2*, 430 (1916). Gann, Kolloidchem. Beih. 8, p. 64 u. 252 (1916). Berczeller, Biochem. Ztsch., *84*, 175 (1917). Zsigmondy, Nachr. Ges. Göttingen 1917, p. 1; Ztsch. Elektrochem., *23*, 148 (1917); Ztsch. physic. Chem., *92*, 600 (1918). Smoluchowski, Kolloid-Ztsch., *21*, 98 (1917); Physik. Ztsch., *17*, 585 (1916); Ztsch. physik. Chem., *92*, 129 (1918). Kruyt, Kolloid-Ztsch., *22*, 81 (1918); Chem. Weekbl., *14*, 950 (1917). Freundlich, Kolloid-Ztsch., *23*, 163 (1918). Freundlich u. Rona, Biochem. Ztsch., *81*, 87 (1917). Schryver u. Hewlett, Proc. Roy. Soc. B, *89*, 361 (1916). Michaelis u. Rona, Biochem. Ztsch., *94*, 225 (1919). Kruyt u. van der Spek, Kolloid-Ztsch., *24*, 145 (1919). Flockungswärme: Ebenda, *25*, 1 (1919). Kruyt u. van Arkel, Chem. Weekbl., *16*, 220 (1919). Schryver u. Speer, Proc. Roy. Soc. B, *90*, 400 (1919). Westgren, Ark. f. Kemi, *7*, Nr. 6 (1918). Keller, Farbstoffkolloide, Kolloid-Ztsch., *25*, 60 (1919). Varga, Kolloidchem. Beih. 11, p. 1 (1919). Hatschek, Proc. Roy. Soc. A, *95*, 303 (1919). Koagulation von Goldsol bei Schütteln mit organischen Solventien: Zsigmondy, Ztsch. Elektrochem., *22*, 102 (1916). Koagulation durch Bestrahlung: Fernau u. Pauli, Biochem. Ztsch., *70*, 426 (1915). Schanz, Pflüg. Arch., *161*, 384 (1915). W. Löb, Biochem. Ztsch., *71*, 479 (1915). Nordenson, Ztsch. physik. Chem., *90*, 603 (1915). Kreibich, Virch. Arch., *222*, 28, (1916). Fernau u. Pauli, Kolloid-Ztsch., *20*, 20 (1917). — Farbstoffkolloide: Keller, Kolloid-Ztsch., *26*, H. 4 (1920). Rolle der Wertigkeit bei Elektrolytkoagulation: Ostwald, Kolloid-Ztsch., *26*, 28 (1920). Westgren u. Reitstötter, Naturwiss., *8*, 277 (1920). Gerinnung: Shoji, Biochem. Journ., *13*, 227 (1919). Sedimentieren: Sv. Odén, Kolloid.Ztsch., *26*, 100 (1920). Rona u. György, Biochem. Ztsch., *105*, 133 (1920). Struktur von Fällungen: Sv. Odén, Svensk. Kem. Tidskr., *5*, 74 u. 90 (1920). Flockungsmechanik und Brown-Phänomen: Hissink, Chem. Weekbl., *16*, 20 (1919). Trübungszahlen: N. Bach, Journ. de Chim. phys., *18*, 46 (1920). Gegenseitige Flockung von Solen: Bancroft, Journ. Physic. Chem., *24*, 21 (1920). Periodische Niederschlagsbildung: Sekera, Kolloid-Ztsch., *27*, 28 (1920). Ladung und Umladung organischer Farbstoffe: A. Bethe, Kolloid-Ztsch., *27*, 11 (1920). Verhalten amphoterer Kolloide: J. Loeb, Journ. gener. Physiol., *1*, 39 u. 237 (1918); *3*, 363; *4*, 483; *5*, 559 (1919).

p. 35. Sole: Zsigmondy, Kolloid-Ztsch., *13*, 105 (1913) unterscheidet vier Gruppen von Solen: 1. Sole, welche schon lange vor dem Verdampfen der Hauptmenge der Flüssigkeit Niederschläge geben, die nicht mehr zu peptisieren sind. 2. Sole, die sich ziemlich weitgehend konzentrieren lassen und dann erst unpeptisierbare Niederschläge geben. 3. Sole, welche einen quellbaren und peptisierbaren Rückstand geben, der aber erst beim Erwärmen reversibel wird. 4. Sole, die einen ohne weiteres kolloidlöslichen Rückstand geben. Wo. Ostwald, Kolloid-Ztsch., *13*, 170 (1913). Einfluß der Menge des Peptisationsmittels: Zsigmondy, Ztsch. anorgan. Chem., *89*, 210 (1914). Gasgesetz

u. Kolloidlösungen: WESTGREN, Ztsch. physik. Chem., *83*, 151 (1913). GAZZETTI, Arch. di Fisiolog., *11*, 173 (1913). Wo. OSTWALD, Transact. Faraday Soc., *9*, 34 (1914). SAMEC, Kolloidchem. Beih., *6*, 23 (1914). Einfluß capillaraktiver Stoffe: KRUYT u. VAN DUIN, Ebenda, *5*, 269 (1914). Eiweiß-Kolloidkomplexe: JACOBS, Biochem. Ztsch., *58*, 343 (1914). BERCZELLER, Ebenda, *66*, 207 (1914). Seifen: STIEPEL, Chem. Zentr., 1914, I, p. 1709. BUNBURY u. MARTIN, Journ. Chem. Soc., *105*, 417 (1914). Tanninsole: NAVASSART, Kolloidchem. Beih., *5*, 299 (1914). PATERNÒ u. SALIMEI, Kolloid-Ztsch., *13*, 81 (1913). Elektrischer Leitungswiderstand in Seifenhäutchen: HAGENBACH, Arch. Sci. Phys. Nat., *35*, 329 (1913). Kein Einfluß von Kolloiden auf die Dissociation von Elektrolyten: PATERNÒ u. CINGOLANI, Kolloid-Ztsch., *14*, 74 (1914). Elektrische Ladung des Plasmas: MAC CLENDON, Internat. Ztsch. physik.chem. Biol., *1*, 159 (1914). — „Lösungstheorie" und Suspensionstheorie der Sole: ZSIGMONDY, Kolloid-Ztsch., *26*, 1 (1920). Negative Hydroxydsole: FREUNDLICH, Kolloidchem. Beih., *7*, 172 (1915). — Oberflächenspannung: BERCZELLER, Kolloid-Ztsch., *21*, 63 (1917). Innere Reibung: BUCHNER, Akad. Amsterdam, *24*, 267 (1915). SMOLUCHOWSKI, Kolloid-Ztsch., *18*, 190 (1916). HATSCHEK, Proc. Phys. Soc. Lond., *28*, 250 (1916); Biochem. Journ., *10*, 325 (1916). ROTHLIN, Biochem. Ztsch., *98*, 34 (1919). HESS, Kolloid-Ztsch., *27*, 1 (1920). BARY, Compt. rend., *170*, 1388 (1920). GUNZBURG, Arch. Néerland. Physiol., *4*, 233 (1920). — Elektrische Leitfähigkeit: NORDENSON, Kolloid-Ztsch., *16*, 65 (1915). HEVESY, Ebenda, *21*, 136 (1917). Dampfdruck: GERIKE, Ebenda, *17*, 78 (1915). Gestalt der Teilchen und Schlierenbildung: DIESSELHORST u. FREUNDLICH, Physik. Ztsch., *17*, 117 (1916). Kompressibilität: WESTGREN, Ztsch. anorgan. Chem., *95*, 39 (1916). Dichte und Lichtbrechung: WINTGEN, Kolloidchem. Beih., *7*, 251 (1915). LIFSCHITZ u. BECK, Kolloid-Ztsch., *26*, 10 u. 58 (1920). — Amphotere Sole: J. LOEB, Journ. gener. Physiol., *1*, 39, 237, 363, 483, 559 (1918—19). Einfluß von Elektrolyten: LOEB, Ebenda, *2*, 273 u. 387 (1920). Kolloidchem. Bedeutung des physiologischen Salzantagonismus: NEUSCHLOSZ, Pflüg. Arch., *181*, 17 (1920). — Sichtbarmachen von Amikronen durch „Vergoldung": BÖRJESON, Kolloid-Ztsch., *27*, 18 (1920).

p. 39. Schutzkolloide. Wollfettalkohole als Schutzkolloide bei der Herstellung von Metall-Organosolen: AMBERGER, Kolloid-Ztsch., *13*, 310 (1913). Einfluß von Verdünnung: COWARD, Transact. Faraday Soc., *9*, 143 (1913). Mechanische Zerteilung: WEGELIN, Kolloid-Ztsch., *14*, 65 (1914). Verhalten in engen Capillaren: ROTHMANN, Pflüg. Arch., *155*, 318 (1914). Zeitreaktionen: STRUBE, Ztsch. f. Naturwiss., *85*, 127 (1914). Osmotischer Druck: MAZZUCCHELLI, Gazz. chim. ital., *43*, II, 404 (1914). Kolloide Kohle: SABBATANI, Kolloid-Ztsch., *14*, 29 (1914). Schutzkolloide: GUTBIER, Kolloid-Ztsch., *18*, *19*, *20*, *25*, 145 (1915). RIDEAL, Journ. Amer. Chem. Soc., *42*, 749 (1920). — Die von QUINCKE beschriebene „Photodromie", Abscheidung von Kolloiden nach der Lichtseite hin, ist nach STINTZING, Kolloidchem. Beih., *6*, 231 (1914) ein typisches Kolloidphänomen, doch ist es keine Photoreaktion, sondern beruht auf ungleicher Verdampfung des Lösungsmittels in verschiedenen Partien der Lösung. Es kann auch durch bloßes Erwärmen hervorgerufen werden. — Schutzkolloide: BECHHOLD, Ztsch. Elektrochem., *11*, 339 (1905). JORDIS, Ebenda, p. 482. FICKENDEY, Journ. f. Landwirtsch., *54*, 343 (1906). WHITNEY u. STRAW, Journ. Amer. Chem. Soc., *29*, 325 (1907). KEPPELER u. SPANGENBERG, Journ. f. Landw., *55*, 299 (1907). GUTBIER u. WEINGÄRTNER, Kolloidchem. Beih., *5*, 211 u. 244 (1913). WALPOLE, Journ. of Physiol., *47*, XIV (1913). LICHTWITZ u. RENNER, Ztsch. physiol. Chem., *92*, 113 (1914). — Emulsionen: BANCROFT, Journ. physic. Chem., *17*, 501 (1913). ELLIS, Transact. Faraday Soc., *9*, 15 (1913). NEWMAN, Journ. of physic. Chem., *18*, 34 (1914). CLOWES, Kolloid-Ztsch., *15*, 123 (1914); Proc. Soc. Exper. Biol. New York, *11*, 1 (1913). PERRIN, Compt. rend., *158*, 1168 (1914). CONSTANTIN, Ebenda, p. 1171. ELLIS, Ztsch. physik. Chem., *89*, 145 (1914). POWIS, Ebenda, *91*, 179 u. 186. SMOLUCHOWSKI, Sitz.ber. Wien. Akad., IIa, *123*, 2381 (1914); Physik. Ztsch., *16*, 321 (1915). FISCHER u. HOOKER, Kolloid-Ztsch., *18*, 129 u. 242 (1916).; Science, *43*, 468 (1916). BANCROFT, Journ. of physic. Chem., *19*, 275 (1915); Ebenda, *20*, 1 (1916). SPIRO, Festschr. f. Madelung, Tübingen 1916, p. 64. THOMAS, Journ. Biol. Chem., *23*, 359 (1915). CLOWES, Journ. of physic. Chem., *20*, 407 (1916). MARCH, Sitz.ber. Wien. Akad., IIa, *127*, 2111 (1918). FISCHER u. HOOKER, Fats and Fatty Degeneration, New York 1917. THOMAS, Journ. Ind. and Eng. Chem., *12*, 177 (1920).

p. 40. Gele. Wichtige weitere Beiträge über Gelstruktur: ZSIGMONDY, Verh. Nat. Ges. 1913, II, *1*, 60.; Kolloid-Ztsch., *13*, 276; Physik. Ztsch., *14*, 1098 (1913). BACHMANN, Naturwiss., *1*, 1013 (1913). ANDERSON, Ztsch. physik. Chem., *88*, 191 (1914). Konsistenz, Teig, Sirup, Brei: ATTERBERG, Kolloid-Ztsch., *20*, 1 (1917). Plastizität: PODSZUS, Ebenda, p. 65 (1917). BINGHAM, Journ. Franklin Inst., *181*, 845 (1916). — Gelstruktur: BACHMANN, Kolloid-Ztsch., *23*, 85 (1918). ANDERSON, Ztsch. physik. Chem., *88* (1914). MOELLER, Kolloid-Ztsch., *22*, 155; *23*, 11 (1918). — Ringfiguren in gefrorener Gelatine: ROHONYI, Biochem. Ztsch., *53*, 210 (1913). Eisblumen in Gallerte:

Liesegang, Prometheus, *25*, 369 (1914). — Quellung: Ehrenberg, Biochem. Ztsch., *53*, 356 (1913). Koppel, Dtsch. Arch. klin. Med., *112*, 594 (1913). Arisz, Akad. Amsterdam, *22*, 450 (1914). Arnold, Kolloidchem. Beih., *4*, 411 (1914). Fischer u. Sykes, Kolloid-Ztsch., *14*, 215 (1914). Kirchhof, Kolloidchem Beih., *6*, 1 (1914). Procter, Journ. Chem. Soc., *105*, 313 (1914). J. R. Katz, Akad. Amsterdam, *21*, 1559 (1913). Henderson, Palmer u. Newsbury, Journ. Pharmacol., *5*, 449 (1914). Fischer u. Sykes, Mat. grass., *7*, 4202 (1914). Wärmeentwicklung: Rosenbohm, Kolloidchem. Beih., *6*, 177 (1914). Ferner wichtig die Untersuchungen von Katz, Ztsch. physiol. Chem., *95*, 1 u. 16 (1915); *96*, 255 u. 288 (1915); Kolloidchem. Beih., *9*, 1 (1917). Die Gesetze der Quellung, Dresden 1916; Dissert. Amsterdam 1917. Arisz, Kolloidchem. Beih., *7*, 1 (1915). Lenk, Biochem. Ztsch., *73*, 15 u. 58 (1916). Wo. Ostwald, Ebenda, *77*, 329 (1916); Kolloid-Ztsch., *24*, 7 (1919). Diesselhorst u. Freundlich, Ztsch. physik.chem. Biol., *3*, 46 (1916). Butler u. Sheridan, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., *14*, 462 (1915). Upson u. Calvin, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 1295 (1915). Gerike, Kolloid-Ztsch., *17*, 78 (1915). Gildemeister, Ztsch. f. Biol., *63*, 175 (1914). Fischer, u. Hooker, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 272, 292, 303 u. 862 (1918). Henderson u. Cohn, Ebenda, p. 857 u. 867. Fenn, Journ. Biol. Chem., *33*, 279, 439; *34*, 141 u. 415 (1918). J. Loeb, Ebenda, *31*, 343; *33*, 531 (1918); *34*, 77, 395 u. 489 (1918). Shreve, Journ. Franklin Inst., *187*, 319 (1919). Lloyd, Biochem. Journ., *14*, 147 (1920). Tolman u. Bracewell, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 1503 (1919). Muskelarbeit und Quellung: O. v. Fürth, Ergebnisse der Physiol., *17*, 363 (1919). Wacker, Biochem. Ztsch., *107*, 117 (1920). — Gelatinierung: Weimarn, Journ. russ. phys.chem. Ges., *47*, 2163 (1916). Änderung der Erstarrungszeit von Gelen durch die Gegenwart gewisser Nonelektrolyte: Schryver, Proc. Roy. Soc. B, *87*, 366 (1914). Traube u. Köhler, Internat. Ztsch. physik.chem. Biol., *2*, 42 (1915). Erstarrungsgeschwindigkeit: Shoji, Biochem. Journ., *13*, 227 (1919). Bedeutung der inneren Reibung eindringender Lösungen: Traube, Internat. Ztsch. physik.chem. Biol., *1*, 275 (1914). Narkotica verlängern die Erstarrungszeit von Gelen, was Schryver, Proc. Roy. Soc. Lond., B, *87*, 366 (1914) und Traube, Internat. Ztsch. physik.chem. Biol., *2*, 42 (1915) zur Erklärung des leichteren Passierens oberflächenaktiver Lösungen heranziehen. — Krystallisationserscheinungen bei Gelen: Moeller, Kolloid-Ztsch., *25*, 67 (1919). Holmes, Journ. Franklin Inst., *184*, 743 (1917). Bradford, Biochem. Journ., *14*, 91 (1920). — Schrumpfung: Liesegang, Kolloid-Ztsch., *15*, 18 (1914). Schrumpfungsstrukturen: Moeller, Ebenda, *25*, 101 (1919). Rhythmische Bänderung: Holmes, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 1187 (1918). Einsaugung von Wasser durch Gelatine: Shreve, Science, *48*, 324 (1918). Synerese oder Wasserausstoßung: Holmes, Kaufmann u. Nicholas, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 1329 (1919). Alkoholfällbarkeit und Salzantagonismus: Fenn, Proceed. Acad. Nat. Sci., *2*, 534 (1916). Altern von Gelen: R. Schwarz u. Liede, Ber. chem. Ges., *53*, 1508 (1920). — Viscosität: Schibig, Dissert. Zürich 1913. Kurzmann, Kolloidchem. Beih., *5*, 427 (1911). Backfähigkeit und Altbackenwerden: Wo. Ostwald, Kolloid-Ztsch., *25*, 116 u. 26 (1919). Lüers, Ebenda, *25*, 230. Elektrische Überführung: Grixelli, Ebenda, *13*, 194 (1913). — Diffusion in Gallerten: Fürth u. Bubanović, Biochem. Ztsch., *92*, 139 (1918). Fürth, Bauer u. Pietsch, Ebenda, *100*, 29 (1919). Vanzetti, Ztsch. Elektrochem., *20*, 570 (1914). — Lichtelektrische Empfindlichkeit: von Gelen: Zwaardemaker u. Hoogewind, Akad. Amsterdam, *27*, 1083 (1919). — Mutarotation von Gelatine: Smith, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 135 (1919). — Doppelbrechung und Polarisation: Ambronn, Kolloid-Ztsch., *13*, 200 (1913). Walpole, Ebenda, p. 241. Malcolm, Phil. Mag. (6), *12*, 548 (1906). Barus, Chem. Zentr. 1909, I, p. 577. Courmont u. Nogier, Compt. rend., *149*, 364 (1909). Ambronn, Kolloid-Ztsch., *6*, H. 4. (1910); Nachr. Ges. Göttingen 1919, p. 299.

p. 44. Adsorptionserscheinungen. Michaelis u. Rona, Kolloid-Ztsch., *25*, 225 (1919) haben hervorgehoben, daß Kohle oberflächenaktive Nonelektrolyte weitaus besser adsorbiert als alle anderen Adsorbentien. Bei einer Reihe von Adsorbentien ist die Adsorption von oberflächenaktiven Stoffen kaum in Spuren nachzuweisen. Im weiteren, Biochem. Ztsch. *102*, 268 (1920), haben diese Forscher einen allgemeineren Versuch zur Systematik der Adsorptionserscheinungen unternommen. — Die Regel, daß positive Adsorbentien nur saure Farbstoffe und negative nur basische adsorbieren, gilt nicht allgemein: Freundlich u. Poser, Kolloidchem. Beih., *6*, 297 (1914). Rohland, Kolloid-Ztsch., *16*, 16 (1915); Ztsch. anorgan. Chem., *89*, 164 (1914).; Kolloid-Ztsch., *14*, 193 (1914); Ztsch. physik. Chem., *86*, 633 (1914). Saure und basische Adsorbentien: Berczeller u. Csaki, Biochem Ztsch., *53*, 238 (1913). Carli, Ztsch. physik. Chem., *85*, 263 (1913). G. C. Schmidt, Ztsch. physik. Chem., *83*, 674 (1913) stellte eine neue Adsorptionsisothermengleichung auf: $\left(\frac{a-x}{v}\right) S = Ke^{A\frac{s-x}{s}} \cdot x$, wobei A und K Konstanten sind, a die Menge des adsorbierten Stoffes, x die adsorbierte Menge, v das

Volum, S die Sättigung. MECKLENBURG, Ztsch. physik. Chem., *83*, 609 (1913). WILLIAMS, Med. Vet. Nobel Inst., *2*, Nr. 27 (1913). SCHMIDT, Ztsch. physik. Chem., *78*, 667 (1912). GURWITSCH, Ebenda, *87*, 323 (1914). JONKER, Akad. Amsterdam, *22*, 941 (1914). Die ältere Formel läßt den wichtigen Einwand zu, daß sie nur das Volum, nicht aber die Oberflächenentfaltung des Adsorbens ausdrückt. — Negative Adsorption: ORYNG, Kolloid-Ztsch., *13*, 14 (1913). ESTRUP, Over. Dansk. Vid. Selsk. Forh. 1913, Nr. 1. SCHMIDT-WALTER, Kolloid-Ztsch., *14*, 242 (1914). WILLIAMS, Transact. Faraday Soc., *10* (1914). POLANYI, Biochem. Ztsch., *66*, 258 (1914). WILLIAMS, Ztsch. Elektrochem., *21*, 177 (1914). BERCZELLER, Biochem. Ztsch., *90*, 290 (1918). — Adsorption und Oberfläche: BARCELIN, Compt. rend., *158*, 791 (1914). — Adsorption und Diffusion: TRAUTZ, Verh. Naturf. Ges. (1913), II, *1*, 314. Temperatur: CLAUDE, Compt. rend., *158*, 861 (1914). Konzentration: TRÜMPLER, Kolloid-Ztsch., *15*, 10 (1914). — Gasadsorption: LEFEBURE, Ebenda, *14*, 258 (1914). WILLIAMS, Proc. Roy. Soc. A, *96*, 287 u. 298 (1919). BANCROFT, Journ. Franklin Inst., *185*, 29 (1918). GUSTAFSON, Arkiv f. Kemi, *7*, Nr. 22 (1919). Dampfadsorption: SCHMIDT u. HINTELER, Ztsch. physik. Chem., *91*, 103 (1915). POLANYI, Ber. physik. Ges. 1916, p. 55. Gase an Oberflächen: LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 1361 (1918). — Oberflächenspannung: PATRICK, Ztsch. physik. Chem., *86*, 545 (1914). RONA u. TOTH, Biochem. Ztsch., *64*, 288 (1914). — Adsorption fester Pulver: REINDERS, Kolloid-Ztsch., *13*, 235 (1913). MARC, Ebenda, p. 281. EHRENBERG u. SCHULZE, Ebenda, *15*, 183 (1914). — Haften von Pulvern an der Grenze zweier Flüssigkeiten: HOFMANN, Zentr. Physiol., *28*, 736 (1914); Ztsch. f. Biol., *63*, 386 (1914). Adsorption des Lösungsmittels: WILLIAMS, Med. K. Vet. Nobel Inst., *2*, Nr. 27 (1914). Adsorption und Löslichkeit: LUNDELIUS, Kolloid-Ztsch., *26*, 145 (1920). SCHILOW u. LEPIN, Ztsch. physik. Chem., *94*, 25 (1920). — Kinetik der Adsorptionserscheinungen: GEORGIEVICS u. DIETL, Ztsch. physik. Chem., *87*, 669 (1914). BERGTER, Ann. d. Physik, *37*, 472 (1912). DIETL, Kolloidchem. Beih., *6*, 127 (1914). MARC, Ztsch. Elektrochem., *20*, 515 (1914). DIETL, Sitz.ber. Wien. Akad., *123*, IIb, 317 (1914). GEORGIEVICS, Monatsh. f. Chem., *36*, 391 (1915); Sitz.ber. Wien. Akad., IIb, *123*, 163 (1915); Ebenda, *124*, 27 (1915); Ztsch. physik. Chem., *91*, 441 (1916). KUBELKA, Collegium, 1915, p. 389. STILES u. KIDD, Proc. Roy. Soc. B, *90*, 487 (1919). Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges: FREUNDLICH u. HASE, Ztsch. physik. Chem., *89*, 417 (1914). — Temperatureinfluß und Rührgeschwindigkeit: ARENDT, Kolloidchem. Beih., *7*, 212 (1915). — Theorie der Adsorption: A. EUCKEN, Ber. physik. Chem. 1914, p. 345. POLANYI, Ebenda, p. 1012. MC BAIN, Transact. Faraday Soc., *14*, 202 (1919). BERENYI, Ztsch. physik. Chem., *94*, 628 (1920). — Adsorptionsgeschwindigkeit: HARNED, Journ. Amer. Chem. Soc., *42*, 372 (1920). Umkehrbarkeit: SHORTER, Journ. Soc. Dyers Col., *34*, 136 (1918). Adsorptionsisotherme für geringe Konzentrationen: WILLIAMS, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, *39*, 48 (1919). — Adsorptions- u. Dissoziationsgleichgewicht: REYCHLER, Kolloid-Ztsch., *20*, 81 (1917). Adsorptionspotential: BEUTNER, Ztsch. Elektrochem., *22*, 177 (1915). BAUR u. KRONMANN, Ztsch. physik. Chem., *92*, 81. Zwei Adsorbentien gleichzeitig: LACHS, Ztsch. physik. Chem., *91*, 155 (1916); Sitz.ber. Warschau. Ges. Wiss. 1913, p. 608; 1914, p. 1; 1916, p. 282 u. 652. — Neutralisation adsorbierter Ionen: BANCROFT, Journ. physic. Chem., *19*, 363 (1915). — Adsorptionsverbindungen: HALLER, Kolloid-Ztsch., *22*, 113 (1918); *24*, 56 (1919); *27*, 30 (1920). ORYNG, Ebenda, *22*, 149 (1918). WEDEKIND u. RHEINBOLDT, Ber. chem. Ges., *52*, 1013 (1918). BRACEWELL, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 1511 (1919). — Sitz in den Grenzflächen: MECKLENBURG, Kolloid-Ztsch., *22*, 104 (1916). Verdrängung von der Oberfläche: BERCZELLER, Biochem. Ztsch., *84*, 118 u. 137 (1917); Kolloid-Ztsch., *23*, 31 (1918). Dispersion, Oberfläche: KÜHN, Ebenda, *19*, 122 (1916). — Mitreißen durch Niederschläge: WEISER u. SHERRICK, Journ. physic. Chem., *23*, 205 (1919). WEISER u. MIDDLETON, Ebenda, *24*, 30 (1920). Adsorptionsschichten: BRADFORD, Kolloid-Ztsch., *22*, 106 (1918). Selektive Adsorption und Diffusionsverschiedenheiten: ALEXANDER, Kolloid-Ztsch., *22*, 167 (1918). — Schichtenbildung: DREAPER, Kolloid-Ztsch., *14*, 163 (1914). — Leitfähigkeitserniedrigung und Adsorption durch Kolloide: POLANYI, Biochem. Ztsch., *104*, 237 (1920). — Elektrolytadsorption: ESTRUP, Kolloid-Ztsch., *14*, 8 (1914). — Leitfähigkeitsmessung und Adsorptionsbestimmung: ORYNG, Ztsch. Elektrochem., *22*, 176 (1915). Elektrolyte: RONA u. MICHAELIS, Biochem. Ztsch., *94*, 420 (1919). MICHAELIS u. RONA, Ebenda, *97*, 57 u. 85 (1919). LÖFFLER u. SPIRO, Helv. Chim. Act., *2*, 417 (1919). — Säureadsorption: GEORGIEVICS, Kolloid-Ztsch., *14*, 69 (1914). FIRTH, Ztsch. physik. Chem., *86*, 294 (1914). DIETL, Sitz.ber. Wien. Akad., *123*, IIb, 309 (1914). — Adsorption in alkoholischer Lösung: GUSTAFSON, Ztsch. physik. Chem., *91*, 385 (1916); Ztsch. Elektrochem., *21*, 459 (1915). — Adsorption von Aminosäuren und Polypeptiden an Kohle: ABDERHALDEN u. FODOR, Fermentforsch., *2*, 151 (1918); Kolloid-Ztsch., *27*, 49 (1920). Adsorptionsbestimmung mit Jod: JOACHIMOGLU, Biochem. Ztsch., *77*, 1 (1916). — Kolloide Hydroxyde: SCHERINGA, Pharm. Weekbl., *55*, 1070 (1918). — Stärke: RAKOWSKI, Chem. Zentr.. 1914, I, 2146. Jod-

stärke: Berczeller, Biochem. Ztsch., *84*, 106 (1917). — Hautpulver: Kubelka, Kolloid-Ztsch., *23*, 57 (1918). — Cellulose und Zellmembranen: Odén, Ber. bot. Ges., *34*, 648 (1916). Rona u. Michaelis, Biochem. Ztsch., *103*, 18 (1920). Cellulose besitzt praktisch kein Adsorptionsvermögen für oberflächenaktive Nonelektrolyte. Das viel bessere Adsorptionsvermögen für Farbstoffe haftet ganz an den Aschebestandteilen der Cellulose. Die lyotrope Anionenreihe gilt nicht für die Imbibition pflanzlicher Zellwände in Elektrolytlösungen: Jochems, Dissert. Amsterdam 1919. Adsorption durch Papier: Krais, Ztsch. angew. Chem., *26*, 598 (1913). Gordon, Journ. physic. Chem., *18*, 337 (1914). Lloyd, Kolloidchem. Beih., *8*, 227 (1916). Lucas, Kolloid-Ztsch., *21*, 105 u. 192 (1917); *23*, 15 (1918). Schmidt, Ebenda, *24*, 49 (1919). — Zucker: Morton, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 1832 (1914). — Seifenwirkung: Weissenberger, Kolloid-Ztsch., *27*, 69 (1920). — Kohle: Kolthoff, Pharm. Weekbl., *56*, 207 (1919). — Permutit: Rothmund u. Kornfeld, Ztsch. anorgan. Chem., *103*, 129,; *108*, 215 (1919). — Ackererde: A. Mayer, Fühlings landw. Ztg., *62*, 265 (1913). Rohland, Biochem. Ztsch., *63*, 87 (1914). Harris, Journ. physic. Chem., *18*, 355 (1914). Rohland, Internat. Mitteil. f. Bodenk., *3*, 487 (1914). Parker, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 831 (1914). Rohland, Kolloid-Ztsch., *15*, 180 (1914). Parker, Journ. Agric. Res., *1*, 179 (1913). Leiningen, Kolloid-Ztsch., *19*, 165 (1916). — Bacterien: G. Salus, Biochem. Ztsch. *84*, 378 (1917). Bechhold, Kolloid-Ztsch., *23*, 35 (1918). Eisenberg, Zentr. Bakt., I, *81*, 72 (1918). Michaelis, Berlin. klin. Woch.sch. 1918, p. 710. — Hefen: Rohland u. Heyder, Kolloid-Ztsch., *17*, 139 (1915). — Theorie der Färbung: Georgievics, Chem.-Ztg., *38*, 445 (1914). Justin-Mueller, Ebenda, p. 767. Blucher u. Farnau, Journ. physic. Chem., *18*, 629 (1914). Reinders, Kolloid-Ztsch., *13*, 96 (1913). Bancroft, Journ. physic. Chem., *18*, 1 u. 118 (1914). Traube, Ber. chem. Ges., *48*, 938 (1915); Ztsch. phys.chem. Biol., *2*, 197 (1915). Liesegang, Ztsch. wiss. Mikrosk., *31*, 466 (1914). Haller, Kolloid-Ztsch., *23*, 100 (1918). Kruyt, Akad. Amsterdam, *27*, 108 (1918); Chem. Weekbl., *15*, 482. Drooglever Fortuyn, Ztsch. physik. Chem., *90*, 236 (1915).

p. 50. Protoplasmastrukturen. Allgemeines: Schultze, Plasmatheorien, Sitz.ber. phys.med. Ges. Würzburg 1915, p. 81. Studnička, Struktur des pflanzl. u. tier. Plasmas. Sitz.ber. böhm. Ges. d. Wiss., 1917, I, p. 1.

p. 51. „Spumoidstruktur" des Protoplasmas: Rhumbler, Ergebn. d. Physiol., *14*, 474 (1914). V. Hensen, Naturwiss., *2*, 893 (1914). Aschoff, Zentr. Pathol., *25*, Erg.Heft, p. 103 (1914). Hofmeister, Ztsch. f. Morphol. u. Anthropol., *18*, 717 (1914). Molisch, Sitz.ber. Wien. Akad., I, *126*, 231 (1917). Küster, Ber. bot. Ges., *36*, 283 (1918). Rhumbler, Naturwiss., *8*, 549 (1920). Spek, Ebenda, p. 561. — Fibrillärstrukturen: Akerman, Lunds Univ. Arskr., *12*, Nr. 4 (1915). Levi, Atti Accad. Lincei (5), *25*, I, 798 (1916). — Kolloider Aufbau: Lloyd, Carnegie Institut. Washington Yearbook, *14*, 66 (1915). — Plasmakontraktionen durch destilliertes Wasser: Osterhout, Bot. Gaz., *55*, 446 (1913). — Sammelberichte über Plasmastrukturen: Lundegardh, Protoplasmastrukturen 1914. Benda, Zentr. f. Pathol., *25*, Erg.Heft 5 (1914).

p. 52. Granula: Arnold, Zentr. Pathol., *24*, 849 (1913). Über Plasmastrukturen und ihre funktionelle Bedeutung, Jena 1914. Moellendorf, Arch. mikr. Anat., *90*, 463 (1918). Schreiner, Ebenda, *92*, 1.

p. 53. Nachahmung von Zellstrukturen: W. Magnus, Ber. bot. Ges., *31*, 290 (1913). Leduc, Congrès internat. des Physiol. Groningen 1913. Synthetische Biologie, übersetzt von Gradewitz, Halle 1914. Lingelsheim, Arch. Entwickl., *42*, 117 (1916). Moore u. Evans, Proc. Roy. Soc. B, *89*, 17 (1915). Flade u. Scherffig, Sitz.ber. Ges. Nat. Marburg, *29* (1914). Spek, Kolloidchem. Beih., *9*, 259 (1918). Fischer u. Hooker, Kolloid-Ztsch., *19*, 220 u. 88 (1916). Spek, Arch. Entwickl., *44*, 5 (1918). Paine, Ann. of Bot., *30*, 383 (1916). Onslow, Proc. Roy. Soc. B, *90*, 266 (1918). Spek, Biol. Zentr., *39*, 13 (1919). Herrera, Compt. rend., *168*, 1015 (1919). Dauzère, Ann. de Phys. (9), *12*, 5 (1919). Spek, Kolloidchem. Beih., *12*, 1 (1920). Liesegang, Zentr. Bakt., II, *51*, 85 (1920). — Zähigkeit, Festigkeit, Viscosität: Kite, Amer. Journ. Physiol., *32*, 146 (1913). Heilbronn, Naturwiss., *1*, 1280 (1913); Jahrb. wiss. Bot., *54*, 357 (1914). Weber, Kolloid-Ztsch., *20*, 169 (1917). Chambers, Journ. gener. Physiol., *2*, 49 (1919). — Plasmaströmung: Lakon, Ber. bot. Ges., *32*, 421 (1914). Andrews, Bull. Torrey Bot. Club, *39*, 455 (1912). Schuster, Dissert. Leipzig 1913. Jacob, Dissert. Jena 1913. Vouk, Denkschrift Wiener Akad., *88*, 653 (1915). A. Meyer, Ber. bot. Ges., *38*, 36 (1920). — Pseudopodien: Macallum, Proc. Roy. Soc., *86*, B, 527 (1913). — Zentrifugieren: Schmidt, Ber. bot. Ges., *32*, 35 (1914). — Die pulsierenden Vacuolen regulieren den osmot. Druck: Stempell, Zoolog. Jahrb. Allg. T., *34*, 437 (1914). Verdauungsvacuolen: Metalnikow, Ann. Inst. Pasteur, *30*, 427 (1916). Aufnahme fester Stoffe: Štolc, Ber. Böhm. Ges. Wiss., math.nat. Kl., *14*, 6 (1912). — Plasmodesmen: Tröndle, Verh. Schweiz. Nat.Ges., *96*, 213 (1913).

p. 54. Plasmastrukturen und Diosmose. Osmotischer Druck: HALKET, The New Phytologist, *12*, 164 (1913). G. JÄGER, Ann. d. Physik (4), *41*, 854 (1913). MAZZUCCHELLI, Gazz. chim. ital., *43*, II, 404 (1913). RUHLAND, Handwörterb. d. Naturwiss., *10*, 90 (1913). COHEN u. DE BRUIN, Akad. Amsterdam, *22*, 157 (1914). BOUSFIELD, Proc. Roy. Soc. A, *90*, 41 (1914); Journ. Chem. Soc. *105*, 600 (1914). KATZ, Akad. Amsterdam 1913, p. 1559. FINDLAY, Der osmotische Druck, deutsch von SZIVESSY, Dresden 1914. WEREIDE, Ann. de Phys. (9), *2*, 55 u. 67 (1914). Soretsches Phänomen: EILERT, Ztsch. anorgan. Chem., *88*, 1 (1914). — Theorie des osmotischen Druckes: EHRENFEST, Ann. d. Phys. (4), *48*, 369 (1915). SCHÜTT, Naturwiss., *6*, 84 (1918). FRAZER u. MYRICK, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 1907 (1916). BERKELEY, Phil. Mag. (6), *33*, 261 (1917). TINKER, Ebenda, 428 u. *34*, 526. SHORTER, Ebenda *34*, 521 (1917). JÄGER, Ann. d. Phys. (4), *54*, 463 (1918). BERKELEY u. HARTLEY, Proc. Roy. Soc. A, *92*, 477 (1916). ZAEPFFEL, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 1325 (1919). Haftdruck: WATERMAN, Chem. Weekbl. (1914), Nr. 25, p. 577. TRAUBE, Biochem. Ztsch., *54*, 305 (1913).

p. 55. Plasmolyse: AKERMAN, Bot. Not. 1914, p. 299. Volumetrische Messungsmethode: HÖFLER, Ber. bot. Ges., *35*, 706 (1918). MAZÉ, Compt. rend., *159*, 809 (1914). Ann. Inst. Pasteur, *30*, 117 (1916), stellte die Bedeutung der Diosmose für die Plasmolyse in Abrede und erklärte sie für einen Gerinnungsvorgang im Plasma! Über den Vorgang der Plasmolyse: GUILLIERMOND, Compt. rend. Soc. Biol., *81*, 427 (1918). — Plasmovolumetrie: HÖFLER, Anzeig. Wien. Akad. 1917, 12. Juli; Ber. bot. Ges., *35*, 706 (1917); *36*, 414 u. 423 (1918); Denkschr. Wien. Akad., *95*, 99 (1918).

p. 56. Semipermeable Zellmembranen: RIPPEL, Ber. bot. Ges., *36*, 202 (1918). GASSNER, Ztschr. f. Bot., *7*, 609 (1915). RIPPEL, Biol. Zentr., *37*, 477 (1917). NAGAI, Journ. Coll. Agr. Imp. Univ., III, *3*, 109 (1916). BROWN u. TINKLER, Proc. Roy. Soc. B, *89*, 611 u. 617 (1916). HARRINGTON, Journ. Agr. Res., *6*, 761 (1916). WODEHOUSE, Journ. Biol. Chem., *29*, 453 (1917). COLLINS, Ann. of Bot., *32*, 381 (1918). Pikrinsäure als gutes Mittel zum Verfolge dieser Erscheinung: VAN DER MAREL, Dissert. Amsterdam 1919.

p. 57. Verteilungssatz: DHAR u. DATTA, Ztsch. Elektrochem., *19*, 583 (1913). GEORGIEVICS, Ztsch. physik. Chem., *84*, 353 (1913). DOROSCHEWSKI u. DWOZANCZYK, Chem. Zentr. 1913, II, p. 2080. WROTH u. REID, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 2316 (1916).

p. 58. Lipoidtheorie der Plasmahaut: RUHLAND, Biochem. Ztsch., *54*, 59 (1913). A. NOLL, Arch. Anat. u. Physiol. phys. Abt. (1913), p. 35. LEPESCHKIN, Kolloid-Ztsch., *13*, 181 (1913). RUHLAND, Kolloid-Ztsch., *14*, 48 (1914); Handwörterb. d. Naturwiss., *10*, 90 (1913). BR. KISCH, Internat. Ztsch. physik.chem. Biol., *1*, 60 (1914). CZAPEK, Ebenda, p. 108. KISCH, Naturwiss., *2*, 533 (1914). CHAPMAN, Internat. Ztsch. phys.chem. Biol., *1*, 293 (1914). FREUNDLICH, u. GANN, Ebenda, *2*, 1 (1915). BRENNER, Finsk. Vet. Soc., *60* (1918). SCHRYVER, Proc. Roy. Soc. B, *89*, 176 (1916). FOURNEAU u. VULQUIN, Bull. Soc. Chim. (4), *23*, 201 (1918). BERCZELLER, Biochem. Ztsch., *84*, 59 (1917). HANSTEEN-CRANNER, Ber. bot. Ges., *37*, 380 (1919). — Plasmapermeabilität: KITE, Amer. Journ. Physiol., *37*, 282 (1915). LILLIE, Pop. Sci. Monthl., *82*, 132 (1913). OSTERHOUT, Science, *39*, 544 (1914); *38*, 408; *40*, 488 (1914). DELF, Ann. of Bot., *30*, 283 (1916). GRAFE, Ber. Zool.-Bot. Ges., *67*, (99) (1917). — FITTING, Jahrb. wiss. Bot., *59*, H. 1 (1919). Über die Selektion bei cis-transisomeren ungesättigten Säuren: VERKADE u. SÖHNGEN, Zentr. Bact., II, *50*, 81 (1920), deren Ergebnisse am besten zu der Ansicht stimmen, daß die Plasmahaut ein lyophiles Kolloid ist, etwa ein Lipoid, das eine bedeutende Wassermenge aufgenommen hat. Vgl. auch dieselben Autoren in Akad. Wet. Amsterdam, *28*, 318 (1919). Die Bedeutung der Sterine und Phosphatide für die Permeabilität bei roten Blutzellen: BRINKMAN u. VAN DAM, Akad. Amsterdam, *28*, 873 (1920) und Biochem. Ztsch., *108*, 35 (1920). Über die Wirkung oberflächenaktiver Stoffe vgl. WINDISCH, HENNEBERG u. DIETRICH, Biochem. Ztsch., *107*, 172 (1920). Permeabilitätsstudien an den vorstülpbaren Haaren des Cuphea-Samens: WISSELINGH, Flora, *113*, 359 (1920). — Von besonderem Interesse sind die Erfahrungen von NIRENSTEIN, Pflüg. Arch., *179*, 233 (1920), über die Farbstoffaufnahme von Paramaecien verglichen mit einer Ölsäure-Diamylamin-Ölmischung, wobei sich die Zelle in der Tat verhielt, als ob sie ein flüssiges Neutralfett wäre, das einen gewissen Betrag Fettsäure und fettlöslicher organischer Base enthält. — Ferner sei hingewiesen auf die Arbeiten von OSTERHOUT in Bot. Gaz., *59*, 61 u. 63, sowie Journ. gener. Physiol., *1* (1919). — Die Vorgänge bei der Permeabilitätsänderung bei Hämolyse der roten Blutzellen schildern auf Grund ultramikroskopischer Befunde BECHHOLD u. KRAUS, Biochem. Ztsch., *109*, 226 (1920). — Zur Vitalfärbung ferner: EVANS, SCHULEMANN u. WILBORN, Jahresber. Ges. Schles. vaterl. Kult. (1913), p. 1. BEIJERINCK, Kon. Akad. Amsterdam (1912), p. 930. LIESEGANG, Biochem. Ztsch., *58*, 213 (1913). NIRENSTEIN, Verh. Nat. Ges. (1913), II, *2*, 8. EISENBERG, Zentr. Bakt., I, *71*, 420 (1913). EVANS, SCHULE-

MANN u. WILBORN, Dtsch. med. Woch.sch. 1914, p. 1508. HÖBER, Biochem. Ztsch., *67*, 420 (1914). MÖLLENDORF, Dtsch. med. Woch.sch., *40*, 1839 (1914); Kolloid-Ztsch., *18*, 81 (1916). TRAUBE, Biochem. Ztsch., *69*, 309 (1915). HÖBER, Ebenda, *67*, 420 (1914). SKRAUP, Ber. chem. Ges., *49*, 2142 (1916). PRZESMYCKY, Compt. rend. Soc. Biol., *78*, 63 u. 169 (1915). SCHULEMANN, Ztsch. exper. Pathol., *17*, 401 (1915); Biochem. Ztsch., *80*, 1 (1917). ŠTOLC, Sitz.ber. Böhm. Ges. Wiss., *22*, 1 (1914). UNNA u. TIELEMANN, Zentr. Bakt., I, *80*, 66. SCHULEMANN, Kolloid-Ztsch., *20*, 113 (1917). ROHDE, Pflüg. Arch., *168*, 411 (1917). UNNA u. GOLODETZ, Arch. mikr. Anat., *90*, 69 (1917) STECKELMACHER, Frankf. Ztsch. Pathol., *21*, 1. MOELLENDORF, Arch. mikr. Anat., *90*, 503 (1918). UNNA, Dermatol. Woch.sch., *67*, 95 (1919). KÜSTER, Ztsch. wiss. Mikr., *35*, 95 (1919). UHLMANN, Korr.-Bl. Schweiz. Ärzte, *48*, 1665 (1918). L. HABERLANDT, Ztsch. Biol., *69*, 331 (1919). — Einseitige Durchlässigkeit: GILDEMEISTER u. SCHÜKRI, Biochem. Ztsch., *96*, 241 (1919). — Osmotische und kolloidale Eigenschaften: WINTERSTEIN, Wien. med. Woch.sch., *66*, 551 (1915). BROWN, Biochem. Journ., *9*, 591 (1915). — Anorganische Membranen: MEIGS, Amer. Journ. Physiol., *38*, 456 (1915). DONNAN u. ALLMAND, Journ. Chem. Soc., *105*, 1941 (1914). — Zur Frage der Ultrafiltration: RUHLAND, Jahrb. wiss. Bot., *54*, 391 (1914). KLUYVER, Chem. Weekbl., *11*, 574 (1914). — Einfluß von Narkoticis: LOEWE, Biochem. Ztsch., *57*, 161 (1913). — Semipermeabilitätsverhältnisse: LILLIE, Pop. Sci. Monthl. Febr. 1913. SHULL, Bot. Gaz., *56*, 169 (1913). RUBNER, Arch. Anat. u. Physiol. (1913), p. 240. OSTERHOUT, Science, *38*, 408 (1913). TRAVERSO, Arch. Fisiol., *12*, 60 (1914). KUNKEL, 23th Ann. Rep. Mo. Bot. Gard. (1912). — Permeabilitätsänderung: EULER u. PALM, Biochem. Ztsch., *60*, 97 (1914). KITE, Bull. Marine Biol. Lab. Woods-Hole, *25*, 1 (1914). KREHAN, Internat. Ztsch. phys.-chem. Biol., *1*, 189 (1914). DEMOLL, Zool. Jahrb. Allg. Abt., *34*, 543 (1914). GESELL, Amer. Journ. Physiol., *34*, 186 (1914).

p. 60. Das Verhalten der Plasmahaut zu Elektrolyten: OSTERHOUT, Plant World, *16*, 129 (1913). MICULICICH, Zentr. Physiol., *24*, 523 (1910). OSTERHOUT, Science, *35*, 112 (1912). CLOWES, Proc. Soc. exp. Biol., *11*, 1, (1913). MAYER u. SCHAEFFER, Journ. de Physiol., *16*, 1 (1914). NEWTON HARVEY, Internat. Ztsch. phys.chem. Biol., *1*, 463 (1914). LAPICQUE, Compt. rend. Soc. Biol., *77*, 285 (1914). NOTHMANN-ZUCKERKANDL, Internat. Ztsch. phys.chem. Biol., *2*, 19 (1915). BEUTHER, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 2046 (1914). — Elektrischer Ladungssinn: RUHLAND, Ber. bot. Ges., *31*, 304 (1913); Ebenda, p. 553 u. 578. — Über den Mechanismus der Elektrolytendiffusion durch die Plasmahaut besonders die neueren Arbeiten von L. LOEB, Journ. Biol. Chem., *28*, 175 u. 339, 353, 363. Ferner STILES u. KIDD, Proc. Roy. Soc. B, *90*, 487 (1919). OSTERHOUT, Journ. gener. Physiol., *1*, 299 (1919). — Permeabilität für Säuren: OSTERHOUT, Journ. Biol. Chem., *19*, 493 (1914). CROZIER, Ebenda, *24*, 255 (1915); *26*, 217 u. 225 (1916); *33*, 463 (1918); *35*, 455 (1918). BETHE, Wien. med. Woch.sch., *66*, 499 (1916). HIND, Ann. of Bot., *30*, 223 (1916). HAAS, Journ. Biol. Chem., *27*, 225 u. 233 (1916). — Für Alkalien: OSTERHOUT, Journ. Biol. Chem., *19*, 335 (1914). HARVEY, Amer. Journ. Physiol., *31*, 335 (1913). Kationen: OSTERHOUT, Bot. Gaz., *59*, 317 u. 464 (1916). Ionenadsorption: PANTANELLI, Jahrb. wiss. Bot., *56*, 689 (1915). STRAUB u. MEIER, Biochem. Ztsch., *98*, 228 (1919). — Salzaufnahme: FITTING, Jahrb. wiss. Bot., *56*, 1 (1915); *57*, 553 (1917). TRÖNDLE, Act. Soc. Helv. Sc. Nat., *97*. Sess. 1915, p. 203, Genève. Arch. Sci. Phys. Genève (4), *45*, 38 (1918). Verhandl. Schweiz. Nat. Ges., 99. Vers. Zürich 1917; Viertelj.sch. Nat. Ges. Zürich., *61*, 467 (1916). MOELLENDORF, Kolloid-Ztsch., *23*, 158 (1918).

p. 61. Polarisation diosmotischer Membranen und Elektrosmose: GIRARD, La Pression Osmotique et le Mécanisme de l'Osmose, Paris 1913. H. FREUNDLICH u. ELISSAFOFF, Physik. Ztsch., *14*, 1052 (1913). „Negative Osmose“: BARTELL, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 646 (1914). STOCK, Anzeig. Krakauer Akad. 1913, p. 131. PRIDEAUX, Transact. Faraday Soc., *10* (1914). ROHONYI, Biochem. Ztsch., *66*, 231 (1914). DONNAN u. ALLMAND, Journ. Chem. Soc., *105*, 1941 (1914). OSBORNE u. JACKSON, Biochem. Journ., *8*, 246 (1914). GUILLEMARD, Compt. rend., *156*, 1552 (1913). REMY, Ztsch. physik. Chem., *89*, 529 (1915). BYERS u. WALTER, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 2284 (1914). BETHE u. TOROPOFF, Ztsch. physik. Chem., *89*, 597 (1915). FREUNDLICH, Kolloid-Ztsch., *18*, 11 (1916). K. STERN, Ber. bot. Ges., *37*, 334 (1919); Ztsch. f. Bot., *11*, 561 (1919). GIRARD, Compt. rend., *159*, 376 (1914); Ebenda, *169*, 94 (1919); Ebenda, *168*, 1335 (1919). J. LOEB, Proc. Nat. Wash., *5*, 440 (1919). GIRARD, Journ. Chim. Phys., *17*, 383 (1919). J. LOEB, Journ. gener. Phys., *1*, 717; *2*, 87 (1919); *3*, 255 (1920). GLIXELLI, Krakauer Anzeig. Akad. 1917, p. 102. — Über die osmotischen Stoffe des Zellkerns vgl. COLLIP, Journ. Biol. Chem., *42*, 227 (1920). — Capillarelektrische Vorgänge im Plasma: A. NATHANSOHN, Kolloidchem. Beih., *11*, 261 (1919).

p. 62. Oberflächenspannung im lebenden Plasma. Oberflächenspannung und Salzverteilung in der lebenden Substanz: MAC CALLUM, Proc. Roy. Soc. B, *86*,

527 (1913). Eiweißlösungen: Botazzi, Arch. ital. de Biol., *59*, 38 (1913). Zur Messung der Oberflächenspannung: Traube, Internat. Ztsch. physik.chem. Biol., *1*, 275 (1914). Kisch u. Remertz, München. med. Woch.sch. (1914), p. 1097. Berczeller, Internat. Ztsch. physik.chem. Biol., *1*, 124 (1914). Bottazzi, Accad. Lincei (5), *22*, 263 u. 183 (1913). Richards u. Coombs, Proc. Acad. Nat. Sci., *1*, 404 (1915). Kutter, Physik. Ztsch., *17*, 573 (1916). Anderson u. Bowen, Phil. Mag. (6), *31*, 143 (1916). R. Fürth, Sitz.ber. Wien. Akad., IIa, *126*, 329 (1917). Grunmacher u. Bein, Wiss. Abh. Normalaichg. Komm., *9*, H. 1 (1917). Thieme, Ber. physik. Ges., 1916, p. 414. Pekar, Naturwiss., *7*, 524 (1919), über die Untersuchungen von Eötvös; de Nouy, Journ. gener. Physiol., *1*, 521 (1919). — Tropfengewicht: Morgan, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 1249, 1750, 1759 (1913). Temperaturkoeffizient: Reinhold, Ber. physik. Ges. (1913), p. 903. Jaeger, Akad. Amsterdam, *23*, 611 (1914); *24*, 75 u. 205 (1915). Ferguson, Phil. Mag. (6), *31*, 37 (1916). Josekutz, Biochem. Ztsch., *88*, 213 (1918). Unger, Ebenda, *89*, 238 (1918). Winterstein, Ebenda *100*, 81 (1919). — Binäre Gemische: Kremann u. Meingast, Monatsh. f. Chem., *35*, 1323 (1915). Grenzflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten: Lorant, Pflüg. Arch., *157*, 211 (1914). Morgan u. Evans Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 2151 (1917). Amorphe feste Körper: Berggren, Ann. d. Physik (4), *44*, 61 (1914). Gas-Flüssigkeit: Ferguson, Phil. Mag. (6), *28*, 403 (1914). Schäumende Lösungen: Shorter, Ebenda, *27*, 718 (1913). Verhinderung des Schäumens: Roeder, Ztsch. ges. Brauwes., *42*, 171 (1919). Oberflächenspannung von Salzlösungen: G. Meyer, Ztsch. angew. Chem. 1915, p. 618; Ztsch. Elektrochem., *22*, 5 (1916). — Haften fester Partikel an der Grenze zweier Flüssigkeiten: Hofmann, Ztsch. physik. Chem., *83*, 385 (1913); Pflüg. Arch., *167*, 267 (1917). Devaux, Compt. rend., *162*, 197 (1916). — Capillaranalyse: H. Schmidt, Biochem. Journ., *7*, 231 (1913); Kolloid-Ztsch., *26*, 152 (1920). Keller, Biochem. Ztsch., *107*, 43 (1920). Ferner: Berczeller, Biochem. Ztsch., *66*, 173, 191, 202 (1914). Traube, Internat. Ztsch. physik.chem. Biol., *1*, 479 (1914). — Ölemulsionen: Powis, Ztsch. physik. Chem., *89* (1914). Ellis, Ebenda, p. 145 (1914). Capillaraktive Lösungen: Neidle, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 513 (1915). Berczeller, Biochem. Ztsch., *84*, 59, 80 u. 149 (1917). Oberflächenspannung von Kolloiden: Berczeller, Kolloid-Ztsch., *21*, 63 (1917). Oberflächenverdrängung: Berczeller, Ebenda, *23*, 31 (1918). Membranbildung und Oberflächenspannung: Berczeller, Biochem. Ztsch., *84*, 59 (1917). Fermente und Oberflächenspannung: Beard u. Cramer, Proc. Roy. Soc. B, *88*, 584 (1915). Berczeller, Biochem. Ztsch., *84*, 50 (1917). Zellstoffwechsel und Oberflächenspannung: Cramer, Proc. Roy. Soc. B., *88*, 584 (1915). — Seifenwirkung: Shorter u. Ellingworth, Proc. Soc. A, *92*, 231 (1916). Lenher u. Buell, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 701 (1916). — Isomerie und Oberflächenspannung: Jaeger u. Kahn, Akad. Amsterdam, *24*, 473 u. 495 (1915). Berczeller, Biochem. Ztsch., *82*, 1 (1917). Windisch u. Dietrich, Kolloid-Ztsch., *26*, 193 (1920). — Oberflächenaktive Stoffe als Indicator: Windisch u. Dietrich, Biochem. Ztsch., *97*, 135; *100*, 130; *101*, 82; Woch.sch. f. Brau., *36*, 189 (1919); Ebenda, *37*, 35 (1920). — Oberflächenspannung von Bacterienaufschwemmungen: Gildemeister, Zentr. Bakt., I, *83*, 497 (1919). Friedberger, Münch. med. Woch.sch., *66*, 1372 (1919). Pütter, Arch. Hyg., *89*, 71 (1920). Klinger, Münch. med. Woch.sch., *67*, 74 (1920). — Oberflächenspannungstabellen: Somogyi, Ztsch. physik.chem. Biol., *3*, 60 (1916). Wasser-Alkoholmischungen: Firth, Journ. Chem. Soc., *117*, 268 (1920). — Beziehungen der Balloelektrizität zur Oberflächenaktivität: Traube, Ann. d. Physik, *62*, 165 (1920). — Pharmakologische Wirkung und Oberflächenspannung: Traube, Biochem. Ztsch., *98*, 177 (1919). — Bechhold u. Reiner, Biochem. Ztsch., *108*, 98 (1920), führen für die nicht näher definierten oberflächenaktiven biologischen Stoffe die Bezeichnung „Stalagmone" ein. — Capillaren und Stofftransport: Ursprung, Ber. bot. Ges., *34*, 412 (1916).

p. 64. Das Protoplasma als Organismus, Plasmatheorien. Vgl. Tschermak, Allg. Physiologie, I, Berlin 1916. Fitting, Die Pflanze als lebender Organismus, Jena 1917. Schaxel, Biol. Zentr., *37*, 188, über Mechanismus und Vitalismus. Lebenseinheiten: Löhnis u. Smith, Journ. Agric. Res., *6*, 675 (1916). O. Schultze, Sitz.ber, phys.med. Ges. Würzburg 1916, p. 16. J. Loeb, The mechanistic Conception of Life Chicago 1913. „Lebende Materie": Fano, Arch. di Fisiologia, *11*, 293 (1914). In den Arbeiten von Weinberg, 44. Ber. Senckenberg. Nat.Ges. Frankfurt 1913, p. 159 und von Lundegardh, Grundzüge einer chemisch-physikalischen Theorie des Lebens, Jena 1914, erblicke ich keine positiven Ergebnisse. — Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes: Báron u. Pólanyi, Biochem. Ztsch., *53*, 1 (1913). Thermodynamische Eigenschaften der Lebewesen: Erwin Bauer, Naturwiss., *8*, 338 (1920). — Intravitale Niederschläge, „Proteosomen", Aggregation: O. Loew u. Bokorny, Flora, *107*, 111 (1914). Loew, Biochem. Ztsch., *71*, 306 (1915); Flora, *109*, 61 u. 357 (1916); Arch. f. Hyg., *84*, 215 (1916). Åkerman, Bot. Not., 1917, p. 145. C. van Wisselingh, Pharm. Weekbl., *52*, 1355 (1915). Wisselingh, Akad. Amsterdam 1913.; Rec. Trav. bot.

Néerl., *11*, 14 (1914); Beihefte bot. Zentr., *32*, I, 155 (1914). — Chemischer Aufbau des Protoplasmas: PICTET, Arch. sci. phys. nat. Genève, *40*, 181 (1915). HERZFELD u. KLINGER, Biochem. Ztsch., *83*, 42 (1917); Ebenda, *88*, 232 (1918). Selbstregulation: ROUX, Nov. Act. Ac. Leop. 2 (1914). Kennzeichen des Lebens: PÜTTER, Naturwiss., *3*, 709 (1915). Vitalismus: SCHAXEL, Ebenda, p. 718. Funktionelle Anpassung: ASHER, Ebenda, *7*, 129 (1919). COHEN-KYSPER, Die mechanistischen Grundgesetze des Lebens, Leipzig 1914. — Insuffizienz durch Mangel akzessorischer Nährstoffe, exogene und endogene Körperbestandteile: FR. HOFMEISTER, Ergebn. d. Physiol., *16*, 1 u. 510 (1918).

p. 68. Autolyse. Analogie von Autolyse und Heterolyse: BOCCI, Ztsch. allg. Physiol., *15*, 113 (1913). Selbstverdauung von Bacterien: BURGERS, SCHERMANN u. SCHREIBER, Ztsch. f. Hyg., *70*, 119 (1911). Aspergillus: DOX, Journ. Biol. Chem., *16*. 479 (1914). Stimulation durch Schwefelsol: FAGINOLLI, Biochem. Ztsch., *56*, 291 (1913), — Alkoholhemmung: WELLS u. CALDWELL, Journ. Biol. Chem., *19*, 57 (1914). MORSE, Biochem. Bull., *4*, 226 (1915); Journ. Biol. Chem., *22*, 125 (1915); *24*, 163 (1916); *30*, 197 (1917). BRADLEY u. MORSE, Ebenda, *21*, 209 (1915); *22*, 113. MOLLIARD, Compt. rend., *159*, 512 (1914). BRADLEY, Journ. Biol. Chem., *25*, 201 (1916); zur Frage der Autokatalyse: BRADLEY u. TAYLOR, Ebenda, *25*, 261 u. 363 (1916). FALCO, Arch. farm. sper., *22*, 245 (1916). DERNBY, Journ. Biol. Chem., *35*, 179 (1918) über die Fermente. Wärmetönung: KORNFELD u. LAX, Biochem. Ztsch., *95*, 272 (1919). Hefeautolyse: VANSTEENBERGE, Ann. Inst. Pasteur, *31*, 601 (1917). SVANBERG u. EULER, Fermentforsch., *4*, 90 (1920).

p. 69. Kältetod: MAXIMOW, Jahrb. wiss. Bot., *53*, 327 (1914). LINDNER, Ebenda, *55*, 1 (1914). Natur, *4*, 400 (1913). BACHMANN, Naturwiss., *2*, 845 (1914). GORTNER, Science, *39*, 584 (1914). OHLWEILER, 23. Ann. Rep. Mo. Bot. Gard. (1912). p. 101. CHANDLER, Missouri Exp. Agr. Sta. Bull. 1915, p. 143. KYLIN, Ber. bot. Ges., *35*, 370 (1917), für Algen. ESTREICHER-KIERSNOWSKA, Dissert. Freiburg, Schweiz 1915; Bull. Ac. Cracovie B, 1914, p. 844 (1917). SCHANDLER u. SCHAFFNIT, Landw. Jahrb., *52*, 1 (1918). URBAN u. VITEK, Böhm. Ztsch. Zuckerind., *40*, 295 (1916). ÅKERMAN, Bot. Notiser 1919.

p. 72. Ionengehalt und osmotischer Druck von Gewebesäften. Osmotischer Druck, Kryoskopie der Pflanzensäfte: DIXON u. ATKINS, Sci. Proc. Roy. Dublin. Soc., *13*, 219 u. 422 (1913). Notes Bot. School Trinity Coll. Dublin, *2*, Nr. 4, 154, 166 u. 173 (1913). HARRIS u. GORTNER, Amer. Journ. Bot., *1*, 75 (1914). DIXON, Proc. Dublin Soc., *14*, 207, 224 u. 229 (1914). GORTNER u. HARRIS, Bull. Torrey Bot. Club, *40*, 27 (1913). Tabellen: HARRIS u. GORTNER, Biochem. Bull., *3*, 259 (1914). LEWIS, The New Phytolog. *11*, 255 (1912). FABER, Ber. bot. Ges., *31*, 277 (1913). SENN, Verh. Naturf. Ges. Basel, *24*, 179 (1913). HARDY, Journ. of Physiol., *47*, 108 (1913). — Turgor bei Algen: KOTTE, Wiss. Meeresunters. Kiel, N. F., *17*, Nr. 2 (1914). BUCHHEIM, Ber. bot. Ges., *32*, 403 (1914). Steppenvegetation: FALK, Svensk. Bot. Tidskr., *7*, 337 (1914). — Laubblätter: BLUM, Beih. Bot. Zentr., *33*, I, 339 (1917). URSPRUNG u. BLUM, Ber. bot. Ges., *34*, 88 (1916). Periodische Schwankungen, Ebenda, p. 105. Außenbedingungen, Ebenda, p. 123. Ferner DIXON u. ATKINS, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., *14*, Nr. 31 u. 34 (1915). DIXON u. ATKINS, Sci. Proc. Dublin, *15*, Nr. 6, 51 (1916). HARRIS u. GORTNER, Biochem. Bull., *4*, 52 (1915). SPRECHER, Ann. Jard. Buitenzorg, *29*, 112 (1916). OHLWEILER, Missouri Bot. Gard., *23*. Ann. Rep., p. 101 (1912). HARRIS, Genetics, I, p. 185 (1916). Xerophyten: GANTE, Dissert. Jena 1916. Moose: BENDER, Dissert. Münster 1916. Alpenpflanzen: MEIER, Mitteil nat. Ges. Freiburg, Schweiz, *3*, 101 (1916). ARRHENIUS, u. SÖDERBERG, Svensk. Bot. Tidskr., *11*, 373 (1917). LUNDEGARDH, Bot. Not., 1919, H. 1. — Pflanzensäfte: Leitfähigkeit: STILES u. JÖRGENSEN, New Phytolog., *13*, 226 (1914). CHANDLER, Univ. Missouri Agr. Ex., Sta. Res. Bull. 1914, p. 491. HAYNES, Biochem. Journ., *13*, 111 (1919). Ferner ILJIN, NAZAROVA u. OSTROVSKAJA, Journ. Ecol., *4*, 160 (1916). — Aggregation und Turgor: ÅKERMAN, Bot. Notis. 1917, p. 145. — Kryoskopie: ADAMS, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 481 (1915). WILDE u. BOGORODSKI, Journ. russ. phys.chem. Ges., *47*, 52 (1915). Osmotischer Druck von Elektrolyten: BATES, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 1421 (1915).

p. 73. Ionentheorie: HEYROTH, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 57 (1916). DHAR, Ztsch. Elektrochem., *22*, 245 (1916). Geschwindigkeit von Ionenreaktionen: KORNFELD, Sitz.ber. Wiener Akad., IIb, *124*, 543 (1915). Leitfähigkeitsmessung: WASHBURN, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 2431 (1916). KENDALL, Ebenda, 2460 und *39*, 7 (1917). BAKER u. VAN SLYKE, Journ. Biol. Chem., *35*, 137 (1918). BJERRUM, Ztsch. Elektrochem., *24*, 321 (1918). GHOSH, Journ. Chem. Soc., *113*, 627 u. 707 (1918). TAYLOR u. ACREE, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 2396 (1916). Leitfähigkeitstabellen: MATULA, Beihefte Kolloidchem., *8*, 299 (1916). Temperaturkoeffizient: OSTERHOUT, Biochem. Ztsch., *67*, 272 (1914). — Entstehen elektrischer Potentialdifferenzen in lebenden Zellen:

Hardy, Journ. of Physiol., *47*, 108 (1913). Loeb u. Beuther, Biochem. Ztsch., *59*, 195 (1914). — Leitfähigkeit in Alkohol: Wightman, Wiesel u. Jones, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 2243 (1914). Goldschmidt, Ztsch. physik. Chem., *89*, 129 (1914); *91*, 46 (1916). — Leitfähigkeit von Bierwürze: Dixon u. Atkins, Sci. Proc. Dublin Roy. Soc. *14*, 9 (1914). — Schwache Elektrolyte: Derick, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 2268 (1914). Melander, Biochem. Ztsch., *74*, 134 (1916). — Organische Säuren: Wegscheider, Sitz.ber. Wien. Akad., IIb, *125*, 31 (1916). Mehrbasische Säuren: Wegscheider, Ebenda, p. 63 u. 73.

p. 74. Dissoziationszustand der Ampholyte: Michaelis, Biochem. Ztsch., *103*, 225 (1920). — Sehr verdünnte Elektrolyte: Lewis u. Linhart, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 1951 (1919). — Zurückdrängen der Wasserstoffionenkonzentration: Grünhut, Ztsch. Elektrochem., *25*, 184 (1919). — Neutralsalzwirkung: Poma, Ztsch. physik. Chem., *88*, 671 (1914). Bjerrum, Ztsch. Elektrochem., *24*, 321 (1918). — Hydrolyse von Salzen in verdünntem Alkohol: Vesterberg, Ark. f. Kemi, *2*, Nr. 37 (1907).

p. 75. Wasserstoffionenkonzentration: L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, Springers Monographien, I. Berlin 1914.; Naturwiss., *2*, 829 (1914). Michaelis u. Kramsztyk, Biochem. Ztsch., *62*, 180 (1914). Koppel u. Spiro, Ebenda, *65*, 409 (1914). Hildebrand, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 847 (1913). Walbum, Compt. rend. Carlsberg, *10*, 227 (1913). Sörensen u. Palitzsch, Ebenda, p. 252, Walpole, Biochem. Journ., *7*, 410 (1913). Kendall, Med. K. Vet. Nobel Inst., *2*. Nr. 38 (1913). Armstrong u. Worley, Proc. Roy. Soc. A, *90*, 73 u. 101 (1914). Phosphorsäure: Michaelis u. Garmendia, Biochem. Ztsch., *67*, 431 (1914). — Stalagmometrische Bestimmung: Traube u. Somogyi, Internat. Ztsch. physik.chem. Biol., *1*, 479 (1914). Titration mit oberflächenaktiven Stoffen: Dubrisay, Ann. Chim. (9), *9*, 25 (1918). — Stutzer u. Haupt, Biochem. Ztsch., *69*, 305 (1915). Michaelis, Dtsch, med. Woch.schr., *4*, 1170 (1914). Traube, Ber. chem. Ges., *48*, 947 (1915). Palitzsch. Biochem. Ztsch., *70*, 333 (1915); Compt. rend. Carlsberg, *11*, 199 (1916). Wagner, Biochem. Ztsch., *74*, 239 (1916). Mc Clendon, Amer. Journ. Physiol., *38*, 180 u. 186, Lubs u. Clark, Journ. Washingt. Acad., *5*, 609 (1915). Michaelis, Biochem. Ztsch., *79*, 1 (1917). Francis, Geake u. Roche, Journ. Chem. Soc., *107*, 1651 (1915). Faul, Ztsch. physik. Chem., *91*, 745. Tabellen: Ylppö, P_H-Tabellen, Berlin 1917. Seewasser: Gaarder, Bergens Mus. Aarbok, 1916—17. Haas, Journ. Biol. Chem., *26*, 515 (1916). — Long, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 936 (1916). Tingle, Ebenda, *40*, 873 (1918). Boden: Kappen u. Zapfe, Landw. Vers. Stat., *90*, 321 (1917). Natürliches Wasser: Tillmans, Ztsch. Unters. Nahr., *38*, 1 (1919). — Dieckmann u. Hardt, Ber. chem. Ges., *52*, 1134 (1919). Pinkhof, Chem. Weekbl., *16*, 1168 (1919). Löffler u. Spiro, Helv. Chim. Act., *2*, 417 (1919). — Acidität von Pflanzenzellen: Haas, Journ. Biol. Chem., *27*, 233. — Potentiometer mit direkter Ablesung: Bovie, Journ. Med. Res., *33*, 295 (1915). — Standardlösungen bei verschiedenen Temperaturen: Walbum, Biochem. Ztsch., *107*, 219 (1920); Compt. rend. Soc. Biol., *83*, 707 (1920). — Bestimmung der Wasserstoffzahl durch Indicatoren: Michaelis u. Gyemant, Biochem. Ztsch., *109*, 165 (1920). — Hydoxylionen: Francis u. Geake, Journ. Chem. Soc., *103/104*, 1722 (1913). Groh u. Götz, Biochem. Ztsch., *66*, 165 (1914). Cyanide: Kilpi, Ztsch. physik. Chem., *86*, 641 (1914). Schwache Basen: Rohden, Journ. Chim. Phys., *13*, 261 (1915) — Puffermischungen: Skrabal, Sitz.ber. Wien. Akad., IIb, *126*, 21 (1917). Windisch u. Dietrich, Biochem. Ztsch., *102*, 141 (1920); Ebenda, *103*, 142; Woch.sch. f. Brau., *37*, 81 (1920); Biochem. Ztsch., *106*, 92 (1920).

p. 77. Reaktionsgeschwindigkeit: Zum Problem: Pólanyi, Ztsch. Elektrochemie, *26*, 49, 228 u. 231 (1920). Die maximale Stabilität organischer Verbindungen: Euler u. Laurin, Arkiv f. Kemi, *7*, Nr. 30 (1920). Überschreitungserscheinungen: Kornfeld, Sitz.ber. Wien. Akad., IIb, *125*, 375 (1916). — Messung der RG: Freundlich u. Pape, Ztsch. physik. Chem., *86*, 458 (1914). Anderson u. Holden, Journ. of physic. Chem., *18*, 152 (1914). Kilpi, Ztsch. physik. Chem., *86*, 641 u. 740 (1914). — RGT-Regel: Loeb u. Ewald, Biochem. Ztsch., *58*, 177 (1913). Fredericq, Bull. Acad. Roy. Belg. (1913), p. 758. Krogh, Ztsch. allg. Physiol., *16*, 162 (1914). Centnerszwer, Ztsch. physik.chem. Unterr., *26*, 344 (1913). Abnahme der RG mit steigender Temperatur: A. Skrabal u. Weberitsch, Ber. chem. Ges., *47*, 117 (1914). Pütter, Ztsch. allg. Physiol., *16*, 574 (1914). Skrabal, Sitz.ber. Wien. Akad., IIb, *125*, 259 (1916); Ztsch. Elektrochem., *21*, 461 (1915). — Alkoholyse: Kolhatkar, Journ. Chem. Soc., *107*, 921 (1915). Goldschmidt, Ztsch. Elektrochem., *22*, 11 (1916). Neutralstoffe und RG in Gelen: Liesegang, Kolloid-Ztsch., *18*, 16 (1916). Rhythmische Reaktionen: Köhler, Ebenda, *19*, 65 (1916). — Analytische Darstellung des Wachstums: Enriques, Arch. di Fisiol., *7*, 113 (1909); Biolog. Zentr., *29*, 331 (1909).

p. 84. Katalysen. Theorie: Abel, Verh. Naturf. Ges. 1913, II, *1*, 324; Monatsh. f. Chem., *34*, 1349 (1913). Traube, Pflüg. Arch., *153*, 309 (1913) fügte noch den Begriff

der „eklysatorischen" Katalyse hinzu, d. h. in Abänderung der OSTWALDschen Umgrenzung, Einflüsse, die die Rk erst ermöglichen. Strahlungshypothese: CALLOW, LEWIS u. NODDER, Journ. Chem. Soc., *109*, 55 u. 67 (1916). Mc CULLACH LEWIS, Ebenda, 796; *111*, 457 (1917); *113*, 471 (1918); *115*, 182 (1919); Ebenda 710 u. 1360. — Mechanik der Katalyse: BOESEKEN, Rec. trav. chim. Pays Bas, *33*, 195 (1914). Mc INNES, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 878 (1914). LAMBLE u. LEWIS, Journ. Chem. Soc., *105*, 2330 (1914). — Photokatalyse: LANDAU, Compt. rend., *156*, 1894 (1913). HENRI u. WURMSER, Ebenda, *157*, 284 (1913). Hemmung durch Licht: FARMER u. PARKER, Journ. Chem. Amer. Soc., *35*, 1524 (1913). — Periodische Katalyse: KREMANN, Naturwiss., *1*, 762 (1913). — Katalytische Wirkung auf festen Oberflächen: ARMSTRONG u. HILDITCH, Proc. Roy. Soc. A, *96*, 322 (1919). Zerstäubungskatalyse: ABELOUS u. ALOY, Compt. rend., *168*, 1125 (1919). — Temperaturkoeffizient: TAYLOR, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 551 (1915). DHAR, Journ. Chem. Soc., *111*, 690 u. 707 (1917). — Hemmungen: ROSENTHAL u. BAMBERGER, Ztsch. Immun.Forsch., I, *19*, 9 (1913). RUSZNYAK, Ztsch. physik. Chem., *85*, 681 (1913). MEYERHOF, Pflüg. Arch., *157*, 307 (1914). NEPPI, Rend. Soc. chim. ital., *10* (1913). Lipoide als negative Katalysatoren: SIEGFRIED, Biochem. Ztsch., *86*, 98 (1918). Kontaktgifte: BERCZELLER, Ztsch. phys.chem. Biol., *2*, 444 (1916). KELBER, Ber. chem. Ges., *49*, 1868 (1916). KIONKA, Ztsch. exper. Pathol., *18*, 188. BREDIG, Ber. chem. Ges., *51*, 1477 (1918). MAGGI u. WOKER, Ebenda, *50*, 1331 (1917). — Katalyse in heterogenen Medien: LEMOINE, Compt. rend., *162*, 580, 657, 702 u. 725 (1916). DHAR, Akad. Amsterdam, *28*, 545 (1920). — Autokatalyse: ZAWIDZKI, Abhandl. Krakauer Akad. A, *55*, 54 (1916). — Säurekatalyse: ABEL, Monatsh. f. Chem., *34*, 821 (1913). DAWSON u. POWIS, Journ. Chem. Soc., *103*, 2135 (1913). TAYLOR, Ztsch. Elektrochem., *20*, 201 (1914). DAWSON u. POWIS, Journ. Chem. Soc., *105*, 1093 (1914). KAILAN, Ztsch. physik. Chem., *88*, 65 (1914). ARMSTRONG u. WORLEY, Proc. Roy. Soc. A, *90*, 73 (1914). LAMBLE u. LEWIS, Journ. chem. Soc., *105*, 2330 (1914). DAWSON u. CRANN, Ebenda, *109*, 1262 (1916). — Neutralsalzwirkung: TAYLOR, Med. K. Vet. Nobel Inst., *2*, Nr. 34 (1914). SNETHLAGE, Ztsch. physik. Chem., *85*, 211 (1914). HARNED, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 1461 (1918). BAUDISCH, Biochem. Ztsch., *106*, 134 (1920). Kohlensäureabspaltung aus Ketosäuren: BREDIG, Ztsch. Elektrochem., *24*, 285 (1918). — Veresterung: KAILAN, Ztsch. physik. Chem., *89*, 641 (1915). JOHANSON u. SEBELIUS, Ber. chem. Ges., *51*, 480 (1918). WEGSCHEIDER, Ebenda, *52*, 235 (1919). — Metallsole: PAAP, Ebenda, *49*, 548 (1916). TRAUBE, u. TAKAYASU, Ztsch. physik.chem. Biol., *2*, 453 (1916). PAAL u. HARTMANN, Ber. chem. Ges., *51*, 711 u. 894 (1918). WILLSTÄTTER u. JACQUET, Ebenda, p. 767. BÖESEKEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *35*, 260 (1916). Knallgaskatalyse: HOFMANN u. EBERT, Ber. chem. Ges., *49*, 2369 (1916). HOFMANN u. ZIPFEL, Ebenda, *53*, 298 (1920). — Oxydationskatalyse: SAILLARD, Compt. rend., *160*, 318 (1915). — Reduktion: STARK, Ber. chem. Ges., *46*, 2335 (1913). FRANCK, Ztsch. angew. Chem., *26*, 313 (1913). PAAL u. KARL, Ber. chem. Ges., *46*, 3069 (1913). SKITA, Österr. Chem.-Ztg., *16*, 277 (1914). SABATIER, Rev. géner. Chim. pure et appl., *17*, 185 (1914). PAAL u. BÜTTNER, Ber. chem. Ges., *48*, 220 (1915). PAAL u. HOHENEGGER, Ebenda, p. 275.

p. 95. Allgemeine Chemie der Enzyme: OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, 4. Aufl., Leipzig 1913. ABDERHALDEN, Abwehrfermente des tierischen Organismus gegen körperfremde Stoffe, 2. Aufl., Berlin 1913. GUARESCHI, Fermentazioni e Fermenti, Milano 1910. WOHLGEMUTH, Grundriß der Fermentmethoden, Berlin 1913. A. TSCHERMAK, Allgem. Physiologie, I, *1*, 228, Berlin 1916. H. EULER, Chemie der Enzyme, 2. Aufl., München 1920.

p. 97. Trikresol für Enzymversuche: GRAVES u. KOBER, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 751 (1914). — Spezifische Wirksamkeit: ABDERHALDEN u. FODOR, Ztsch. physiol. Chem., *87*, 220, 225 u. 231 (1913); *91*, 96 (1914). SIOLI, Naturwiss., *2*, 434 (1914). ISSATSCHENKO, Dtsch. med. Woch.sch., *40*, 1411 (1914). Reindarstellung: Diastase: FRÄNKEL, Österr. Chem.-Ztg. (1913), p. 175. Eiweißfreies Emulsin: OHTA, Biochem. Ztsch., *58*, 329 (1913). — Urease: JACOBY, Biochem. Ztsch., *84*, 354 (1917). Reinheit: HÄUSSLER, Naturwiss. Woch.sch., *17*, 145 (1918). Trocknen: WIECHOWSKI, Biochem. Ztsch., *81*, 278 (1917). Die künstlich gewonnenen „Diastasepräparate" von PANZER, Ztsch. physiol. Chem., *93*, 316 (1914), sind sehr skeptisch aufzunehmen. BARENDRECHT, Journ. of Biochem., *7*, 549 (1913). ARMSTRONG, Proc. Roy. Soc. B, *86*, 561 (1913). — „Formaldehydhypothese": WOKER, Ber. chem. Ges., *49*, 2311 u. 2319 (1916); *50*, 679 (1917). SALLINGER, Ebenda, *52*, 651 (1919). MAGGI, Helv. Chim. Act., *1*, 433 (1918). WOKER u. MAGGI, Ber. chem. Ges., *52*, 1694 (1919). — Strahlungshypothese: GALLERANI, Boll. Soc. Eustach. 1914, Nr. 112. SCHEMINZKY, Biochem. Ztsch., *77*, 14 (1916). BARENDRECHT, Akad. Wet. Amsterdam, *27*, 1113; *28*, 23 (1919). Rec. trav. chim. Pays-Bas, *39*, 2 (1920). — Chemische Natur der Enzyme: BOKORNY, Biochem. Ztsch., *70*, 213 (1915); Biolog. Zentr., *36*, 475 (1916). VAN DER HAAR, Ber. chem. Ges., *50*, 303 (1917). BOKORNY, Biochem. Ztsch., *100*, 100 (1919). Angebliche Aldehydnatur

der Enzyme: Rona, Ebenda, *109*, 279 (1920). — Schüttelinaktivierung: Spadolini, Arch. di Fisiol., *13*, 55. — Altern: Bertrand u. Compton, Compt. rend., *159*, 434 (1914) — Dialyse: Kopaczewski, Ann. Inst. Pasteur, *27*, 523 (1912); Compt. rend., *156*, 918 (1912). Herstellung von Dialysaten zur Erhaltung der Fermente in Pflanzenpräparaten: Chodat, Journ. Suiss. de Pharm., *57*, Nr. 10 (1919). Eindringen in Zellen: Biedermann, Pflüg. Arch., *174*, 358 (1919). Kataphorese: Resch, Biochem. Ztsch., *78*, 297 (1917). — Adsorption: Abderhalden u. Fodor, Fermentforsch., *2*, 74 (1917). — Ultramikroskopische Untersuchung: Cesana, Arch. di Fisiol., *11*, 130, 525 u. 582 (1914). Nephelometrie: Kober u. Graves, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 1304 (1914). — Nomenklatur: Lippmann, Chem.-Ztg., *38*, 81 (1914). — Nachweis: Henneberg, Woch.-schrift. Brau., *32*, 109 (1915). Crabill u. Reed, Biochem. Bull., *4*, 30 (1915). — Haltbarkeit: Bau, Woch.sch. Brau., *32*, 141 (1915). Myers u. Scott, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 1713 (1918). Simonds, Amer. Journ. Physiol., *48*, 141 (1919). — Empfindlichkeit: Bokorny, Biochem. Ztsch., *75*, 376 (1916). Euler u. Svanberg, Arkiv f. Kemi, *7*, H. 11 (1918). — Einfluß capillaraktiver Stoffe: Meyerhof, Ztsch. physik.chem. Biol., *2*, 394 (1915). Oberflächenspannung: Beard u. Cramer, Proc. Roy. Soc. B, *88*, 575 u. 584 (1915). Berczeller, Biochem. Ztsch., *84*, 50 (1917). Bayliss, Arch. néerland. Phys., *2*, 621. — Unlösliche Enzyme: Bayliss, Journ. of Physiol., *50*, 85 (1915). — Struktur und Wirkung: Falk, Science, *47*, 423 (1918). — Interferometrische Untersuchung: Hirsch, Fermentforsch., *1*, 33 (1914); *2*, 251 (1918); *3*, 311 (1920); *4*, 64 (1920). — Polarimetrie: Abderhalden u. Wildermuth, Ebenda, *1*, 63 (1914). — Dialysierverfahren und Abwehrfermente: Hirsch, Fermentstudien, Jena 1917. Pregl, Fermentforsch., *1*, 7 (1917). Rosenbaum, Biochem. Ztsch., *103*, 30 (1920). — Wege zur Fermentverfolgung: Abderhalden, Fermentforsch., *1*, 155 (1915). — Vererbung: Rahn, Biochem. Ztsch., *74*, 243 (1916). Fermentanpassung: Koopman, Ztsch. physik.-chem. Biol., *2*, 266 (1915). Bompiani, Arch. di Farm., *19*, 423 (1915). — Schutzwirkungen: Long u. Johnson, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 895 (1913). — Elektrolytische Dissoziation: Michaelis, Biochem. Ztsch., *60*, 91 (1914). Adsorption: Rohonyi, Ebenda, *53*, 179 (1913). Peirce, Journ. Biol. Chem., *16*, 5 (1913). Clausen, Ebenda, *17*, 413 (1914).

p. 104. Systematik der Enzyme: Für die Amygdalinfermente: Neuberg u. Färber, Biochem. Ztsch., *78*, 264 (1916).

p. 106. Temperatureinfluß: Compton, Proc. Roy. Soc. B, *87*, 247 (1913). Durieux, Bull. Soc. Chim. Belg., *28*, 99 (1914). Bertrand u. Rosenblat, Compt. rend., *158*, 1455 (1914). Bierry u. Larguier des Bancels, Compt. rend. Soc. Biol., *77*, 146 (1914). Zikes, Zentr. Bakt., II, *50*, 403 (1920). Niedere Temperaturen: Hepburn, Biochem. Bull, *4*, 136 (1915). Hepburn u. Bazzoni, Journ. Franklin Inst., *179*, 581; *180*, 603 (1915). — Tötlich hohe Temperaturen: Teodoresco, Rev. géner. Bot., *25* bis, 599 (1914); Compt. rend., *156*, 1081 (1913). Lombroso, Arch. di Farm., *18*, 404 (1914). — Thermoregeneration: Bertrand u. Rosenblat, Compt. rend., *158*, 1823 (1914). — Temperaturoptimum: Rahn, Biochem. Ztsch., *72*, 351 (1916). Compton, Proc. Roy. Soc. B, *88*, 250 u. 408 (1915); Ann. Inst. Pasteur, *28*, 866; *30*, 497 (1916).

p. 109. Strahlenwirkung: Offermann, Dissert. Freiburg i. Br., 1915. Burge, Fischer u. Neill, Amer. Journ. of Physiol., *40*, 426. UV-Licht: Chauchard, Compt. rend., *156*, 1858 u. 1575 (1914). Sieber, Biochem. Zentr., *15*, 434. — Röntgenstrahlen: Luger u. Pollack, Wiener med. Woch.sch. (1913), p. 21. Richards, Amer. Journ. of Physiol., *35*, 224 (1914).

p. 110. Elektrische Einflüsse: Löb u. Sato, Biochem. Ztsch., *69*, 1 (1915). Chemische Hemmungen der Enzymwirkungen: Narkotica: Meyerhof, Pflüg. Arch., *157*, 251 (1914). Chapman, Ztsch. physik.chem. Biol., *1*, 293 (1914). Säuren: Long u. Johnson, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 1188 (1913). Armstrong, Benjamin u. Horton, Proc. Soc. Roy. B, *86*, 328 (1913). Kopaczewski, Biochem. Ztsch., *67*, 299 (1914). — Seifen: Jobling u. Petersen, Journ. Exp. Med., *19*, 239 (1914). — Gentianaviolett: Churchman, Proc. Soc. exp. Biol., *11*, 54 (1914). — Selen: Levine, Biochem. Bull., *3*, 460 (1914). Radium: Gudzent, Ztsch. Strahlenther., *4*, 666 (1914). — Fermente gegenseitig: Long u. Muhleman, Arch. of Int. Med., *13*, 314 (1914). — Arsen, Phosphor: Santesson, Skand. Arch. Physiol., *32*, 405 (1914). — Fermentlähmung: Lichtwitz, Ztsch. physiol. Chem., *94*, 73 (1915). — Seifen: Jobling u. Peterson, Ztsch. Immun., *23*, 71 (1914). Kende, Biochem. Ztsch., *82*, 9 (1917). — Hefe-Enzyme: Rahn, Biochem. Ztsch., *72*, 351 (1916). Euler, Fermentforsch., *1*, 464 (1916). Bokorny, Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg., *56*, 395 (1916); 1919, p. 881. Fernbach, Journ. Inst. Brewing, *22*, 354. Bokorny, Biol. Zentr., *36*, 475 (1916). Euler u. Löwenhamm, Ztsch. physiol. Chem., *97*, 279 (1916). Von Interesse sind die neueren Versuche Eulers mit Hefe-Invertin, die zeigten, daß sich die Vergiftung durch Sublimat durch Überführung in Sulfid rückgängig machen läßt, und daß auch spontane Wiederaktivierung stattfinden

kann. Es fanden sich auch Analogien mit dem DANYSZ-Effekt: EULER u. SVANBERG, Fermentforsch., *3*, 330; *4*, 29 (1920); Arkiv f. Kemi, 1920. — Emulsin und Myrosin: BOKORNY, Biochem. Ztsch., *75*, 376 (1916). — Diastase: BOKORNY, Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg., 1919, p. 555. Katalase: SANTESSON, Skand. Arch. Physiol., *39*, 132 (1919). — Erdalkalien, Metallsalze: SANTESSON, Ebenda, *33*, 97 (1915). LANGER, Wiener. klin. Woch.sch., 1917, Nr. 40. — Oxydation: BURGE, Amer. Journ. of Physiol., *37*, 462 (1915). BERCZELLER u. FODOR, Biochem. Ztsch., *84*, 42 (1917). — Urease: JACOBY, Ebenda, *76*, 275 (1916). Cyanhydrine: JACOBY, Ebenda; *87*, 129 (1918). — Oligodynamische Wirkungen: BAUMGARTEN, u. LUGER, Wien. klin. Woch.sch., *30*, 1222 (1917). — Papain: FALK, Journ. Biol. Chem., *31*, 96. FRANKEL, Ebenda, p. 201. — Neutralsalze: GROLL, Arch. néerland. Physiol., *2*, 516.; Dissert. Amsterdam 1918. FALK, Journ. Biol. Chem., *36*, 229 (1918). NEUSCHLOSZ, Pflüg. Arch., *181*, 45 (1920). — Formaldehydbindung: BOKORNY, Biochem. Ztsch., *94*, 69 (1919); Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg. 1919, p. 177.

p. 112. Antifermente: OHTA, Biochem. Ztsch., *54*, 430 (1913). STAWEAKY, Ztsch. physiol. Chem., *89*, 381 (1914). LANGENSKIÖLD, Skand. Arch. Physiol., *31*, 1 (1914). BRIOT, Compt. rend. Soc. Biol., *77*, 160 (1914). HÄLSEN, Biochem. Ztsch., *67*, 277 (1914). JOBLING u. PETERSEN, Journ. Exp. Med., *20*, 452 (1914). LAUNOY u. LEVY-BRUHL, Compt. rend. Soc. Biol., *83*, 1020 (1920).

p. 113. Aktivierung von Enzymen: ARMSTRONG, BENJAMIN u. HORTON, Proc. Roy. Soc. B, *86*, 328 (1913). KOPACZEWSKI, Compt. rend., *159*, 274 (1914). CESANA, Arch. di Fisiol., *11*, 525 (1914). JOBLING, EGGSTEIN u. PETERSEN, Journ. Exp. Med., *22*, 701 (1915). WEICHARDT, Biochem. Ztsch., *90*, 337 (1918). ROCKWOOD, Journ. Biol. Chem., *24*, Nr. 3 (1916). FALK, Journ. Biol. Chem., *33*, 453 (1918); *36*, 229 (1918). SHERMAN, THOMAS u. BALDWIN, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 231 (1919). ROCKWOOD, Ebenda, p. 228 (1919).

p. 115. Kinetik der Enzymreaktionen: H. VAN LAER, Bull. Soc. Sci. méd. (1913), Nr. 5. GIAJA, Compt. rend., *159*, 274 (1914). PEIRCE, Journ. Biol. Chem., *16*, 5 (1914). BAILLY, Journ. Chim. phys., *16*, 28 (1918). ABDERHALDEN u. FODOR, Fermentforsch., *1*, 533; *2*, 74 (1917). RINGER, Kolloid-Ztsch., *19*, 253. EULER, SVANBERG u. HEINTZE, Fermentforsch., *2*, 194 (1918). SVANBERG, Ebenda, p. 201. ABDERHALDEN u. FODOR, Ebenda, p. 225. LICHTWITZ, Dtsch. med. Woch.sch., *43*, 643 (1917). VISSER, Ned. Tijdschr. Geneesk., *2*, 245 (1918). — Enzym-Substratverbindung: FODOR, Fermentforsch., *3*, 193 (1920). NORTHROP, Journ. gener. Physiol., *2*, 113 (1919). — Periodische Erscheinungen: GROLL, Kolloid-Ztsch., *21*, 138 (1917); Arch. néerland. Physiol., *1*, 403 (1917); Ned. Tijdschr. Geneesk., *1*, 1085 (1918). WESTER, Pharm. Zentr.Halle, *61*, 293 (1920).

p. 121. Reversion von Enzymwirkungen: BAYLISS, Journ. of Physiol., *46*, 236 (1913). BOURQUELOT u. COIRRE, Compt. rend., *156*, 643 (1913). BOURQUELOT u. BRIDEL, Journ. Pharm. Chim. (7), *8*, 15 (1913). BOURQUELOT u. VERDON, Ebenda, p. 19. BOURQUELOT, HÉRISSEY u. BRIDEL, Ebenda, *7*, 525 (1913). BOURQUELOT u BRIDEL, Ebenda, p. 444. BOURQUELOT u. VERDON, Ebenda, p. 482 u. 575. BOURQUELOT, HÉRISSEY u. COIRRE, Ebenda, *8*, 441 (1913). BOURQUELOT u. BRIDEL, Ebenda, p. 489 u. 547 (1913). COIRRE, Ebenda, p. 553. AUBRY u. BOURQUELOT, Ebenda, *9*, 19 u. 62 (1914). BOURQUELOT, Ebenda, p. 603. BOURQUELOT u. LUDWIG, Ebenda, p. 441. BOURQUELOT u. BRIDEL, Ebenda, p. 514. BOURQUELOT u. LUDWIG, Ebenda, p. 542. BOURQUELOT, Ebenda, p. 603 (1914). ROSENTHALER, Schweiz. Woch.sch. Chem. Pharm., *52*, 421 (1914). KRIEBLE, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 1643 (1913). HAMSIK, Ztsch. physiol. Chem., *90*, 489 (1914). — Keine synthetische Wirkung bei Invertin: HUDSON u. PAINE, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 1571 (1914). — BOURQUELOT u. LUDWIG, Journ. Pharm. Chim. (7), *10*, 111 (1914). — LÖB, Biochem. Ztsch., *72*, 392 (1916). KRIEBLE, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 2205 (1915). ARMSTRONG u. GOSNEY, Proc. Roy. Soc. B, *88*, 176 (1914). BERCZELLER, Biochem. Ztsch., *84*, 37 (1917).

p. 125. Enzymregulation und Enzymbildung: KYLIN, Jahrb. wiss. Bot., *53* 465 (1914). Steigerung durch Vorbehandlung mit Zucker: EULER u. DERNBY, Ztsch. physiol. Chem., *89*, 408 (1914). — Sauerstoff: BURGE, Amer. Journ. of Physiol., *34*, 140 (1914). — EULER u. SVANBERG, Ztsch. physiol. Chem., *102*, 176 (1918). JACOBY, Biochem. Ztsch., *104*, 316 (1920). BIEDERMANN, Fermentforsch., *4*, 1 (1920). — Zymogene: MELLANBY u. WOOLLEY, Journ. of Physiol., *46*, 159 (1913). PRIBRAM u. PERUTZ, Ztsch. physik.chem. Biol., *1*, 269 (1914), erwägen, ob sich nicht die Fermentvorstufen durch Adsorptionserscheinungen erklären lassen. — ZIKES, Allg. Ztsch. Bierbrau., *40*, Nr. 49 (1912). JACOBY, Biochem. Ztsch., *77*, 124 (1916); *79*, 35 (1917); *80*, 357; *81*, 332; *84*, 358; *86*, 329 (1918); *83*, 74 (1917); *88*, 35 (1918). BURGE, Amer. Journ. of Physiol., *37*, 462 (1915). VERNON, Biochem. Journ., *8*, 494 (1914). EULER, Biochem. Ztsch., *85*, 406 (1918); Ztsch. physiol. Chem., *97*, 279 (1916); *100*, 59 (1917); Ztsch. Elektrochem., *24*, 173 (1918). — Zusammenvorkommen von Enzymen: Glomerella

rufomaculans; Reed, Va. Ex. Sta. Ann. Rep. 1911/12, p. 51; Chem.-Ztg., *36*, 1143 (1912). — Tabakblatt: Oosthuizen u. Shedd, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 1289 (1913). Traetta Mosca, Gazz. chim. ital., *43*, II, 431 (1913). Lupine: Muenk, Landw. Vers.stat., *85*, 393 (1914). Das dort angegebene „Milchsäure bildende Enzym" ist sehr fraglich. Duggar u. Davis, Ann. Miss. Bot. Gard., *1*, 419 (1914), erhielten (wohl infolge Gegenwart eines nicht untersuchten Hemmungsstoffes) bei Fucus vesiculosus nur negative Enzymreaktionen. — Enzymgehalt der Blätter von Salix Caprea: Bolin, Ztsch. physiol. Chem., *87*, 182 (1913). — Penicillium: Franceschelli, Zentr. Bakt., II, *43*, 305 (1915). — Aspergillus: Scales, Journ. Biol. Chem., *19*, 459 (1914). Ecballium: Berg, Compt. rend. Soc. savants Paris 1912, p. 290. — In Bier: Bau, Woch.sch. Brau., *32* (1915). Hundesperma: Iwanow u. Andreew, Compt. rend. Soc. Biol., *79*, 85 (1916). Soja: Street u. Bailey, Journ. Ind. Eng. Chem., 7, 853 (1915). Theobroma: Brill, Phil. Journ. Sci., *10*, A, 123 (1915). Hefe: Bokorny, Biol. Zentr., *36*, 475. Gentiana lutea: Guyot, Thèse Genève 1917. Meeresalgen: Davis, Ann. Miss. Bot. Gard., *2*, 771 (1915). Penicillium: Clark u. Scales, Journ. Biol. Chem., *24*, Nr. 3 (1916).

p. 127. Immunreaktionen. Antigene, Eigenschaften von substituiertem Eiweiß: Landsteiner u. Lampl, Zentr. Physiol., *30*, 329 (1915). Biochem. Ztsch., *86*, 343 (1918); *93*, 106 (1919); Ztsch. Immun., *26*, 122, 133, 142, 258 u. 293 (1917). K. Meyer, Ebenda, *19*, 313 (1913). — Racemisiertes Eiweiß ist unfähig zur Erzeugung von Antistoffen: C. ten Broeck, Journ. Biol. Chem., *17*, 369 (1914). — Landsteiner, Biochem. Ztsch., *104*, 280 (1920). — Versuche mit krystallisiertem Eiweiß: Dakin u. Dale, Biochem. Journ., *13*, 248 (1919). — Zur Frage der antigenen Wirkung von Bacterienfetten: Müller, Wien. klin. Woch.sch., *30*, 1387 (1917). Lucke, Journ. of Immun., *1*, 457 (1916). Borcic, Biochem. Ztsch., *106*, 212 (1920). — Antigen: Eisler, Zentr. Bakt., I, *79*, 291. Glenny u. Walpole, Biochem. Journ., *9*, 298 (1916). Müller, Wien. klin. Woch.sch., *30*, 139 (1917). Deycke u. Alstaedt, Münch. med. Woch.sch., *65*, 379 (1918). Wells, Journ. Biol. Chem., *28*, 11 (1916). Berg u. Kelser, Proc. Ac. Nat. Sci., *4*, 174 (1918). Rous, Robertson u. Oliver, Journ. Exp. Med., *29*, 271 (1919).

p. 128. Bacteriotoxine: Wheeler, Journ. Biol. Chem., *6*, 509 (1909) — Vibriolysin: Liefmann, Ztsch. Hyg., *73*, 421 (1913). Pottevin u. Violle, Compt. rend., *156*, 2029 (1913). Erysipel: de Wilde, Dissert. Bern 1913. Streptolysin: Hellens, Zentr. Bakt., *68*, 602 (1913). — Choleratoxin: Horowitz, Ztsch. Immun., I, *19*, 44 (1913). Typhus: Barantschik, Ebenda, *18*, 465 (1913). Tetanotoxin: Reeser, Fol. Mikrobiol., *2*, 66 (1914). Ferner: Fukuhara u. Ando, Ztsch. Immun., I, *18*, 356 (1913). Belin, Compt. rend., *156*, 1848 (1913). Reiter, Ztsch. Immun., *18*, 5 (1913). Zunz, Ebenda, *19*, 326 (1913). Thiele u. Embleton, Ebenda, p. 643 u. 666. Belin, Compt. rend. Soc. Biol., *76*, 520 (1914). Abschwächung durch UV-Licht: Hartoch, Schurmann u. Steiner, Ztsch. Immun., I, *21*, 643 (1914). Sarcosporidin: Cominotti, Zentr. Bakt., I, *21*, 643 (1914). — Immunität und Selektion: Liebermann, Biochem. Ztsch., *91*, 46 (1918). Wasserstoffionen: Wagner, Zentr. Bakt., II, *44*, 708 (1916). Gerbstoff: Wehmer, Ber. bot. Ges., *32*, 206 (1914). — Entgiftung der Toxine durch Persulfat: Schumacher, dtsch. med. Woch.sch., *41*, 310 (1915). Toxinadsorption: Kraus u. Barbarà, Wien. klin. Woch.sch., *28*, 524 (1915). Filtration: Aubel u. Colin, Compt. rend., *161*, 506 (1915). Bechhold, Arb. Inst. exp. Therap. Frankfurt 1919, H. 7, p. 25. — Metallwirkung: Baumgarten u. Luger, Wien. klin. Woch.sch., *30*, 1259 (1917). Filtrierbares Virus: Huntemüller, Zentr. Bakt., I, *79*, 36 (1916). Scarlatina: Cantacuzène, Compt. rend., *159*, 381 (1914). Anthrax: Uemura, Zentr. Bakt., I, *75*, 21 (1914). Bail, Ebenda, p. 159. Diphtherie: Costa, Troisier u. Dauvergne, Compt. rend. Soc. Biol., *81*, 89 (1918). Staphylokokken: Russ, Ztsch. exp. Path. u. Ther., *18*, 220 (1916). Meningokokken: Nicolle, Jouane u. Debains, Ann. Inst. Pasteur, *33*, 261 (1919). Typhus: Svestka u. Marek, Wien. klin. Woch.sch. 1916, p. 381. Nicolle, Raphael u. Debains, Ann. Inst. Pasteur, *32*, 270 (1918). Blaizot, Compt. rend. Soc. Biol., *81*, 356 (1918). Hirsch, Fermentforsch., *2*, 290 (1919). Dysenterie: Pribram, Zentr. Bakt., I, *80*, 33 (1917). Botulinus: Dickson, Proc. Soc. Exp. Biol., *14*, 47 (1916). Greenwald, Amer. Journ. Publ. Health, *9*, 595 (1919); Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 1109 (1919). Falk, Baumann u. Mc Guire, Journ. Biol. Chem., *37*, 525 (1919). — Vibrio septicus: Raphael u. Frasey, Compt. rend., *161*, 361 (1915). Vibrio Kadi-Kjö: Eisler, Zentr. Bakt., I, *83*, 353 (1919). — Gasbrand: Klose, Münch. med. Woch.sch., *63*, 723 (1916); Ztsch. Hyg., *82*, 197 (1916). Weinberg u. Séguin, Compt. rend., *163*, 449 (1916). Silberstein, Wien. klin. Woch.sch., *30*, 1642 (1917). Wuth, Biochem. Ztsch., *93*, 289. Paltauf, Anzeig. Wien. Akad. 1919, p. 230. Lautenschläger, Arch. exp. Pathol., *85*, 1 (1919). Schlossberger, Arb. exp. Ther., Frankfurt, H. 7, p. 5 (1919). Coenen, Der Gasbrand, Berlin 1919. — Influenzabacillus: Parker, Journ. of Immun., *4*, 331 (1919). — Dysenterie: Hirsch, Ztsch. Hyg., *89*, 176 (1919). Olitzky u. Kligler, Journ. Exp. Med., *31*, 19 (1920). — Diphtherietoxin: le Fèvre

de Arric, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 1143 (1919). Bechhold, Arb. Inst. exp. Therap., Frankfurt, *7*, 27 (1919). Henseval, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 913 (1919). — Staphylotoxin: le Fèvre de Arric, Ebenda, p. 1431 u. 1329. — Virulenzschwankung des Tbc-Bacillus: Hauser, Münch. med. Woch.sch., *66*, 1398 (1919). — Toxinentgiftung: Loewy, Zentr. Bakt., I, *84*, 61 (1920).

p. 131. Bacteriolyse: Bail u. Rotky, Ztsch. Immun., *17*, 378 (1913). Bergel, Ztsch. Tuberk., *22*, 343 (1914). Matthes u. Ranneberg, Münch. med. Woch.sch., *41*, 428. In fetten Ölen lösen sich abgestorbene Bacterien ganz auf: Lansberg, Zentr. Bakt., II, *51*, 281 (1920). — Cytolyse: Moore, Journ. Biol. Chem., *28*, 475; *30*, 5 (1917). — Aggressine: Weil, Zentr. Bakt., I, *71*, 207 (1913).

p. 132. Opsonine: Manwaring u. Coe, Proc. Exp. Biol., *13*, 171 (1916). Frosch, Zentr. Bakt., I, *83*, 400 (1919). Le Fèvre de Arric, Compt. rend. Soc. Biol., *83*, 398 (1920). — Phytotoxine: Im Preßsaft von Rhizopus nigricans: Blakeslee u. Gortner, Biochem. Bull., *2*, 542 (1913); Amer. Journ. of Physiol., *34*, 353 (1914). Amanita: Dittrich, Ber. bot. Ges., *32*, 69 (1914). Ford u. Brush, Journ. Pharm. and Exp. Ther., *6*, 195 (1915). Kobert, Chem.-Ztg., *40*, 901 (1916); Dtsch. Arch. klin. Med., *127*, 47 (1918). Stelzner, Berlin. klin. Woch.sch., *55*, 979 (1918). Raebiger, Ebenda, *56*, 893 (1919). — Entoloma: Sartory, Bull. Sci. Pharm., *22*, 68 (1915). — Agaric. rimosus: Muto, Journ. of Pharm., *11*, 147 (1918). — Gyromitra: Dittrich, Ber. bot. Ges., *35*, 27 (1917). — Giftpilze: Sartory, Bull. Soc. Sci. Nancy (3), *15*, 1 (1914). Ford u. Brush, Journ. Pharm. and Exp. Ther., *6*, 195 (1915). Dittrich, Ber. bot. Ges., *34*, 424 u. 719 (1916); *33*, 508 (1915); *36*, 456 (1918). Clark u. Smith, Mycolog., *5*, 224 (1913). Roch, Bull. Soc. Bot. Genève, 2me Sér., *5* (1913).

p. 133. Ameisensäure in den Brennhaaren der Nessel: Flury, Ber. dtsch. pharm. Ges., *29*, 650 (1920); Arch. exp. Pathol., *85*, 319 (1920). Dobbin, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, *39*, 137 (1919). Brennhaare: Berchart, Wien. tierärztl. Mon.sch., *1*, 573 (1914). Rouppert, Bull. Acad. Cracovie, Oct. 1914, p. 887. — Ricin: Agulhon, Ann. Inst. Pasteur, *28*, 819 (1914); *29*, 237 (1915). Hirsch, Fermentforsch., *2*, 269 (1919). Miessner u. Rewald, Ztsch. Immun., I, *2*, 323 (1909). Reid, Landw. Vers.stat., *82*, 393 (1913). — Robin und Phasin: Power, Amer. Journ. Pharm., *85*, 339 (1913). Kobert, Landw. Vers.stat., *79/80*, 176 (1914). — Jatropha Curcas: Falke, Ebenda, *82*, 427 (1913). Abrin: Sommerfeld, Ebenda, 415 (1913). Samenagglutinine: Wakulenko, Ebenda, p. 313. — Mosaikkrankheit: Allard, U. S. Dep. Washington Bull., Nr. 40 (1914); Journ. Agr. Res., *6*, 649 (1916); *7*, 481 (1916); *10*, 651 (1917). Freiberg, Ann. Missouri Bot. Gard., *4*, 175 (1917). — Immunität gegen Viscum: Heinricher, Denkschr. Wien. Akad., *93*, 501 (1916). Bardier u. Martin-Sans, Compt. rend. Soc. Biol., *83*, 379 (1920). — Tierische Gifte: Flury, Naturwiss., *7*, 613 (1919). Bienengift: Flury, Arch. exp. Pathol., *85*, 319 (1920). Spinnengift: Walbum, Ztsch. Immun., I, *23*, 565 u. 623 (1915). Lévy, Compt. rend., *162*, 83 (1916). — Skorpiongift: Kubota, Journ. Pharm. and. Exp. Ther., *11*, 447 (1918). Houssay, Journ. de Phys. Pathol., *18*, 305 (1919). Krötengift: Handovsky, Arch. exp. Pathol., *86*, 138 (1920). Schlangengift: Houssay u. Negrete, Revista Istit. Bact. Buenos Aires, I (1918).

p. 134. Agglutination: Schmidt, Arch. Hyg., *80*, 62 (1913). Przygode, Wien. klin. Woch.sch., *26*, 841 (1913). Grote, Zentr. Bakt., *69*, 98 (1913). Hofmann, Ztsch. Biol., *63*, 386 (1914). Pflanzliche Hämagglutinine: Kobert, Landw. Vers.stat., *79/80*, 97 (1913). Eisler u. Portheim, Ber. bot. Ges., *29*, 419 (1911); Zentr. Bakt., I, *66*, 309 (1912). Muenk, Landw. Vers.stat., *85*, 393 (1914). Differenzierung von Algen durch Agglutination: Rosenblat-Liechtenstein, Arch. Anat. u. Physiol. (1913), p. 95. Hefearten: Liechtenstein, Ebenda 1914, p. 525; Berlin. klin. Woch.sch., *51*, 1836 (1914). — Biologische Eiweißdifferenzierung: Bauer, Arb. kgl. Inst. exp. Ther., Frankfurt, H. 3, p. 71 (1907). Sachs u. Bauer, Ebenda, p. 85. Rickmann, Ebenda, p. 63. Gasis, Berlin. klin. Woch.sch., *45*, 358 (1908). Salus, Biochem. Ztsch., *67*, 357 (1914). Zade, Zentr. Bakt., II, *42*, 712 (1914). Glock, Biol. Zentr., *34*, 385 (1914). — Pflanzliche Agglutinine: Kritschewsky, Ztsch. Immun., I, *22*, 381; *23*, 331 (1914). — Säure-Agglutination: Michaelis, Ebenda, *23*, 327 (1914); Dtsch. med. Woch.sch., *41*, 243. Gieszczykiewicz, Ztsch. Immun., *24*, 482 (1916). Bondorff, Jahresber. landw. Hochschule Kopenhagen 1917, p. 366. Eisenberg, Wien. klin. Woch.sch., *32*, 222 (1919); Zentr. Bakt., I, *83*, 70 u. 472 (1919). Georgi, Arb. Inst. exp. Ther., Frankfurt, H. 7, p. 33 (1919). Eisenberg, Zentr. Bakt., I, *83*, 561 (1919). — Korrelation zu fermentativen Merkmalen: Kligler, Biochem. Bull., *4*, 215 (1915). — Konglutination: Reeser, Fol. Mikrobiolog., *3*, H. 1 (1914). Miessner u. Rewald, Ztsch. Immun., I, *2*, 323 (1909). Leschly, Ebenda, *25*, 219 (1916). Fettartiges Agglutinogen?: Stuber, Biochem. Ztsch., *77*, 388 (1916); Münch. med. Woch.sch., *62*, 1173 (1915). — Agglutinogen dei Hefe: Liechtenstein, Arch. Anat. u. Physiol., 1915, p. 189. — Zerlegung der Agglutinine: Lange, Ztsch. Immun., *24*, 587 (1916). — Mechanismus der Bacterienagglu-

tination: Tulloch, Biochem. Journ., *8*, 293 (1914). Klinger u. Herzfeld, Biochem. Ztsch., *83*, 228 (1917). Verläßlichkeit der Reaktion: Sartory u. Lasseur, Bull. Sci. Pharm., *22*, 193 (1915). Egyedi, Dtsch. med. Woch.sch., *44*, 522 (1918). Bull u. Pritchett, Journ. of Immun., *1*, 341 (1916). — Pilz-Hämaglutinine: Galli-Valerio u. Bornand, Ztsch. Immun., I, *25*, 154. — Agglutinine und Lipoide: Bauer, Biochem. Ztsch., *83*, 120 (1917). — Lyotrope Einflüsse, Salzantagonismus: Radsma, Ebenda, *89*, 211 (1918). Rona u. György, Ebenda, *105*, 120 (1920). Neuschlosz, Pflüg. Arch., *181*, 40 (1920). — Paragglutination: Kuhn u. Ebeling, Ztsch. Immun., I, *25*, 1 (1916). Markoff, Zentr. Bakt., I, *78*, 372 (1916). Kuhn, Arch. Hyg., *86*, 151 (1916); Zentr. Bakt., I, *80*, 107 (1917). Salus, Ebenda, p. 196. Börnstein, Berlin. klin. Woch.sch., *57*, 208 (1920). Schmitz, Zentr. Bakt., I, *83*, 108. — Hyp-(Dys-)agglutination: Venema, Münch. med. Woch.sch., *64*, 485 (1917). Langer, Ztsch. Hyg., *83*, 439 (1917). Sterling-Okuniewski, Zentr. Bakt., I, *82*, 475 (1919). — Physikal.chem. Einflüsse: Serkowski, Ztsch. Hyg., *82*, 155 (1916). Pfenninger, Zentr. Bakt., I, *80*, 200 (1917). — Bacterienagglutination: Eisenberg, Dtsch. med. Woch.sch., *44*, 634 (1918). Über das den Geißeln eigene Agglutinogen bei Typhi: Feiler, Ztsch. Immun., I, *29*, 303 (1920). — Kolloidchemie: Mansfeld, Ebenda, *27*, 197 (1918). — Autagglutination: Kabeshima, Compt. rend. Soc. Biol., *81*, 687 (1918). — Aussalzen von Bacterien: Gildemeister u. Günther, Zentr. Bakt., I, *83*, 391 (1919). Verzar u. Beck, Biochem. Ztsch., *107*, 81 (1920). Die Aussalzbarkeit hängt mit der Agglutinierbarkeit nicht zusammen. — Thermolabilität: Bessau, Zentr. Bakt., *83*, 344 (1919).

p. 135. Präcipitinreaktion: Dold, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arb.meth., *7*, 538 (1913). Zinsser u. Young, Journ. Exp. Med., *17*, 396 (1913). Przygode, Wien. klin. Woch.sch., *27*, 201 (1914). Pilzeiweiß: Fellmer, Ztsch. Immun., *22*, 1 (1914). — Pflanzliche Präcipitine: Kritschewsky, Ztsch. Immun., I, *22*, 381 (1914). Präcipitinreaktion mit pflanzlichem Eiweiß: Zade, Habil.sch., Jena (1914). Lange, Dissert. Königsberg (1915). Schenk u. Burmeister, Apoth.-Ztg., *30*, 234 (1915).; Ztsch. Unters. Nahr., *30*, 325 (1915). Becker, Zentr. Bakt., II, *48*, 417 (1918). Pfeiler u. Engelhardt, Landw. Jahrb., *53*, 561 (1919). Mit pflanzlichen Ölen: Popoff u. Konsuloff, Zentr. Bakt., II, *44*, 658 (1915). — Reaktionskinetik: Weil, Proc. Soc. Exp. Biol., *13*, 200. Gay u. Stone, Journ. of Immun., *1*, 83 (1916). — Präcipitinreaktion bei Mikroorganismen: Lieske, Naturwiss., *5*, 133 (1917). — Bei Algen: Lieske, Sitz.ber. Heidelberg. Akad. 1916, p. 47. — Physik.-chem. Faktoren: Serkowski, Ztsch. Hyg., *82*, 155 (1916). — Thermopräcipitinreaktion: Friedberger u. Heyn, Dtsch. med. Woch.sch., *43*, 257 (1917). — Selbständigkeit der Präcipitine: Johnson, Journ. of Immun., *1*, 397 (1916).

p. 139. Kinetik der Immunreaktionen. Seitenkettentheorie: Coca, Journ. Infect. Diseas., *17*, 350 (1915). Karrer, Chem.-Ztg., *42*, 521 (1918). — Antitoxin: Ostromysslensky, Journ. russ. phys.chem. Ges., *47*, 263, 301, 307 u. 313 (1915). Herzfeld u. Klinger, Biochem. Ztsch., *85*, 1 (1917). Homer, Biochem. Journ., *10*, 280 (1916); *13*, 45 u. 56 (1919). Bail, Ztsch. Immun., *26*, 330 (1917). Rohmann, Biochem. Ztsch., *100*, 15 (1919). — Toxin-Antitoxinbindung: Ornstein u. Müller, Ztsch. Hyg., *75*, 345 (1913). Krauss, Biochem. Ztsch., *56*, 457 (1913); *64*, 125 u. 222 (1914). Ritz, Ehrlich-Festschrift, Jena 1914. Fürst, Umschau, *17*, 546 (1913). Eisler, Zentr. Bakt., I, *84*, 46 (1920). Nicolle, Debains u. Césari, Compt. rend., *169*, 1433 (1919). — Amboceptor: Friedemann, Biochem. Ztsch., *80*, 333 (1917). — Komplement, Thermolabilität: Madsen u. Watabiki, Ov. kon. Dansk. Vid. Selsk.Forh. 1915, p. 125. Mandelbaum, Münch. med. Woch.sch., *64*, 277 (1917). — Schüttelinaktivierung: Jacoby, Biochem. Ztsch., *69*, 127 (1915). Spadolini, Arch. di Fisiol., *12*, 357; *13*, 55 (1914). Scaffidi, Biochem. Ztsch., *69*, 162 (1915). — Komplementbindung: Spät, Biochem. Ztsch., *56*, 21 (1913). Fränkel, Ztsch. Immun., I, *20*, 299 (1913). Hirschfeld u. Klinger, Ebenda, *21*, 40. Browning u. Mackie, Ebenda, p. 422 (1914). Weil, Biochem. Ztsch., *65*, 332 (1914). Thorsch, Ebenda, *66*, 486 (1914). Waelsch, Zentr. Bakt., I, *71*, 503 (1913). Müller, Ztsch. Immun., *23*, 306 (1914). Fürst, Ebenda, p. 358. — Komplement: Sachs u. Altmann, Biochem. Ztsch., *78*, 46 (1916). Leschly, Ztsch. Immun., *24*, 499 (1916); *25*, 44, 107 u. 203. Schlemmer, Arb. Kais. Gesundh.amt., *50*, 341 (1916). Ritz u. Sachs, Ztsch. Immun., *26*, 483. Nathan, Ebenda, p. 503. Lampl u. Landsteiner, Ebenda, p. 193 (1917). Mandelbaum, Münch. med. Woch.sch., *63*, 1038 (1916). Sachs, Kolloid-Ztsch., *24*, 113 (1919). Kahn u. Mc Heil, Journ. of Immun., *3*, 277 (1918). Azzi, Arch. di Fisiol., *16*, 95 (1918). Ronchèse, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 193 (1919). — Hämolysehemmung: Schreiber u. Lénard, Biochem. Ztsch., *54*, 291 (1913). Riesenfeld u. Lummersheim, Ztsch. physiol. Chem., *87*, 270 (1913). Lummersheim, Ver. Ak. Nobel Inst., *2*, Nr. 28 (1913); Dissert. Freiburg, über Cyclamin-Cholesterinmischung. Eisenberg, Zentr. Bakt., *69*, 173 (1913). UV-Licht: Abelin u. Stiner, Ztsch. Immun., *19*, 1 (1913). Rosenthal, Ztsch. Hyg., *75*, 569 (1913). Baerthlein, Zentr. Bakt., I, *74*, 201 (1914). — Bei Anthrax nur postmortale

Hämolyse: Jarmai, Ebenda, 70, 72 (1914). — Komplementablenkung: Neisser u. Sachs, Berlin. klin. Woch.sch., 42, Nr. 44 (1905). Rösler, Zentr. Bakt., I, 61, 166 (1912). Volpino u. Cler, Ebenda, 62, 422 (1912). Lindenschatt, Dissert. Heidelberg, 1913. Pfeiler u. Engelhardt, Landw. Jahrb., 53, 561 (1919). — Wassermann-Reaktion: Hecht, Ztsch. Immun., 24, 258 (1915). Sonntag, Die Wassermann-Reaktion, Berlin 1917. Berczeller, Biochem. Ztsch., 83, 315 (1917). Freund, Ebenda, 86, 421 (1918). Hecht, Prag. med. Woch.sch., 1914, Nr. 25. Wigger Boelens, Fol. Microbiol., 5, Nr. 3 (1919). Kapsenberg, Ebenda. Breinl, Ztsch. Immun., 29, 463 (1920). — Lipoidbindungsreaktion: Meinicke, Ztsch. Immun., 27, 350 (1918); 28, 280 (1919); Dtsch. med. Woch.sch., 45, 178 u. 821 (1919). Reich, Ebenda, p. 181. Meinicke, Münch. med. Woch.sch., 66, 932 (1919). Jobling, Journ. of Immun., 1, 491 (1916). Meinicke, Dtsch. med. Woch.sch., 46, 13 (1920); Ztsch. Immun., 29, 396 (1920). Merzweiler, Dtsch. med. Woch.sch., 45, 1273 (1919). Frommherz, Süddeutsch. Apoth.-Ztg., 59, 931 (1919). Hauck, Münch. med. Woch.sch., 66, 1413 (1919).

p. 148. Chemische Reizwirkungen, Stimulierende Wirkung von Giften: Pringsheim, Ztsch. f. Bot., 6, 605 (1914). Brenchley, Ann. of Bot., 28, 283 (1914); Rud. Arndts biologisches Grundgesetz: H. Schulz, Naturwiss., 4, 675 (1916).

p. 150. Entgiftung: Hawkins, Physiol. Res. John Hopkins Univ., 1, Nr. 2 (1913). Verschaffelt, Apoth.-Ztg., 28, 1035 (1913); Pharm. Journ., 91, 571 (1914). Einfluß von Kolloiden: Söhngen, Zentr. Bakt., II, 38, 621 (1913); Chem. Weekbl., 11, 42 (1914). Kupfer: Renard, Essai sur la valeur antitoxique de l'aliment complet et incomplet, Paris 1907. — Antiseptica, die durch Mikrobien angreifbar sind: Condelli, Boll. Chim. Farm., 54, 353 (1915). Relative Giftigkeit von Stoffen für verschiedene Tiere: Cook u. Elliott, Journ. Ind. Eng. Chem., 8, 503. — Temperatureinfluß: Hartmann, Pflüg. Arch., 170, 585 (1918); Arch. Entwickl., 44, 114 (1918). — Selbstvergiftung durch Stoffwechselprodukte: Boas, Ber. dtsch. bot. Ges., 37, 63 (1919). Steinberg, Amer. Journ. of Bot., 6, 330 (1919). — Tötliche Dosis und Oberfläche: Kisskalt, Biochem. Ztsch., 71, 468 (1915). — Haftdruck und Oberflächenspannung: Traube, Biochem. Ztsch., 98, 177 u. 197 (1919). — Chemische Konstitution und Wirkung: Karrer, Naturwiss., 4, 562 (1916). Pyman, Journ. Chem. Soc., 111, 1103 (1917). — Strukturvergiftung: Jacoby, Biochem. Ztsch., 76, 321 (1916). — Fermentbildungsgifte: Jacoby, Ebenda, p. 275; 77, 124 (1916); Ebenda, p. 402 u. 405. — Synergismus von Giften: Bram, Dissert. Freiburg 1913. Traube u. Onodera, Ztsch. physik.chem. Biol., 1, 133 (1914). Frei u. Krupski, Ebenda, 2, 118 (1915). Mansfeld, Pflüg. Arch., 161, 444 (1915). Storm van Leeuwen, Pflüg. Arch., 166, 65 (1916). Fühner, Arch. exp. Pathol., 82, 51 (1917). Le Heux, Pflüg. Arch., 174, 105 (1919). Storm van Leeuwen, Ebenda, p. 120. — Entgiftung durch Adsorption: Barladean, Pharm. Zentr.-Halle, 56, 683 (1915). Hemmung durch Kolloide: Löffler u. Spiro, Kolloid-Ztsch., 26, 27 (1920). Appleyard, Int. agr.techn. Rdsch., 6, 1259 (1915).

p. 151. Desinfizierende Kraft und reziproke Lebensdauer: Gregersen, Zentr. Bakt., I, 77, 168 (1915). „Hemmungszahl": Wehmer, Chem.-Ztg., 40, 89 (1916). Messung der Giftwirkung durch Vergleich der Leitfähigkeitsänderung: Osterhout, Journ. Biol. Chem., 23, 67 (1915). Desinfektionskraft: Friedenthal, Biochem. Ztsch., 94, 47 (1919). Prüfung der Adsorptionsformel: Weevers, Rec. trav. néerland., 11, 312 (1914). Dynamik des Absterbens als unimolekulare Reaktion: Osterhout, Journ. Biol. Chem., 31, p. 585.

p. 152. Resistenz gegen Gifte: Willberg, Biochem. Ztsch., 66, 389 (1914). D'Ippolito, Staz. Sper. Agr. Ital., 46, 393 (1913). Euler u. Cramér, Biochem. Ztsch., 60, 25 (1914). Köhne, Ztsch. Immun., I, 20, 531 (1914). Pozzi-Escot, Compt. rend., 156, 1851 (1913). Shiga, Ztsch. Immun., 18, 65 (1913). Gain u. Brocq-Rousseu, Compt. rend. Soc. Biol., 74, 46 (1911). Süpfle, Sitz.ber. Ges. Morph. u. Physiol. München, 30, 42 (1917). Lesage, Compt. rend., 163, 486 (1916).

p. 153. Gewöhnung an Gifte: Richet, Ann. Inst. Pasteur, 29, 22 (1915). Biberfeld, Biochem. Ztsch., 77, 283 (1916). Harde u. Jackson, Compt. rend., Soc. Biol., 81, 635 (1918). Neuschlosz, Pflüg. Arch., 178, 61 u. 69 (1920). Effront, Compt. rend. Soc. Biol., 83, 806 u. 807 (1920). — Ferner: Eisenberg u. Okolska, Zentr. Bakt., I, 69, 312 (1913). Dreyer u. Walker, Biochem. Ztsch., 60, 112 (1914). Bokorny, Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg., 54, 541 u. 1155 (1914); Pflüg. Arch., 156, 443 (1914); Biochem. Ztsch., 62, 58 (1914). Waterman, Zentr. Bakt., II, 42, 639 (1914). Weevers, Rec. trav. bot. néerland., 11, 312 (1914). Fühner, Nachweis und Bestimmung von Giften auf biologischem Weg, Wien 1912. — Sterilisieren von Samen: Wilson, Amer. Journ. of Bot., 2, 420 (1915). — Moose: Boas, Hedwigia, 54, 14 (1913). — Applikation von Giften: Acqua, Accad. Lincei (5), 23, II, 78 (1914). Mac Dougal, Proc. Exp. Biol., 12, 1 (1914). Mameli u. Pollacci, Atti Ist. Bot. Pavia (2), 14, 129 (1911). Barber, The Philippine Journ. Sci., 9, B, Nr. 4 (1914).

p. 155. Reizerfolge bei der Alkoholgärung: BOKORNY, Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg., *53*, 1965 (1913). JOHANNESSOHN, Dissert. Berlin 1913. BUROMSKY, Zentr. Bakt., II, *42*, 530 (1914). KLOSS, Ztsch. Gär.physiol., *4*, 185 (1914). POZZI-ESCOT, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *31*, 49 (1913). NOTTIN, Compt. rend., *157*, 1005 (1913). MÜLLER-THURGAU u. OSTERWALDER, Landw. Jahrb. Schweiz, 1914, p. 480. EULER u. LINDNER, Chemie der Hefe, Leipzig 1915, p. 304. BOKORNY, Fermentforsch., *1*, 505 (1916); Biochem. Ztsch., *81*, 219 (1917). FÜRNROHR, Ztsch. ges. Brauwes., *38*, 345 (1915). BOAS, Ztsch. Gär.physiol., *6*, 1 (1917). EULER u. EMBERG, Ztsch. Biol., *69*, 349 (1919). WINDISCH u. DIETRICH, Woch.sch. Brau., *36*, 318 (1919); Biochem. Ztsch., *107*, 172 (1920).

p. 158. Milchsäuregärung: RICHET, Compt. rend. Soc. Biol., *74*, 1252 (1913); Compt. rend. *158*, 764 (1914). RENON, RICHET u. LÉPINE, Compt. rend. Soc. Biol., *76*, 396 (1914). RICHET, Rev. géner. Bot., *25* bis, 583 (1914); Compt. rend., *161*, 264 (1915); Ann. Inst. Pasteur, *31*, 51 (1917); Compt. rend., *165*, 491 (1917). SVANBERG, Ztsch. physiol. Chem., *108*, 120 (1919). Essiggärung: BERTRAND u. SAZERAC, Bull. Sci. Pharm., *21*, 321 (1914).

p. 160. Kohlensäureassimilation: KÖRÖSY, Ztsch. physiol. Chem., *93*, 145 (1914).

p. 161. Protoplasmaströmung: BRÜCKNER, Monatsh. naturw. Unterr., *5*, 349 (1913). ANDREWS, Bull. Torrey Bot. Club, *39*, 455 (1912). LAKON, Ber. bot. Ges., *32*, 421 (1914).

p. 162. Kernteilung: EVANS, Biochem. Journ., *7*, 349 (1913). LOEW, Biochem. Ztsch., *74*, 376 (1916).

p. 169. Neutralsalze. Salzionen-Antagonismus: OSTERHOUT, Science, *35*, 112 (1912). LOEB, Biochem. Ztsch., *66*, 277 (1914). OSTERHOUT, Jahrb. wiss. Bot., *54*, 645 (1914). MIYAKE, Bot. Mag. Tokyo, *27*, 173 (1913). MAC COOL, Cornell Un. Agr. Ex. Sta. Mem., Nr. 2, p. 211 (1914). MIYAKE, Journ. Biol. Chem., *16*, 235 (1913). OSTERHOUT, Journ. Biol. Chem., *19*, 517 (1914). LOEB, Ebenda, p. 431; Proc. Acad. Sci., *1*, 473 (1915); Journ. Biol. Chem., *21*, 223 (1915). OSTERHOUT, Bot. Gaz., *58*, 178 (1914). STILES u. JORGENSEN, New Phytolog., *13*, 253 (1914). LIPMAN, Plant World, *17*, 295 (1914); Soc. Prom. Agr. Sci. Proc., *34*, 33 (1914). OSTERHOUT, Bot. Gaz., *58*, 367 u. 272 (1914). MASCHHAUPT, Versl. Landb. Ondez. Rijkslandb. 1916, Nr. 19. SPEK, Kolloidchem. Beih., *9*, 259 (1918). VAN OIJEN, Biochem. Ztsch., *87*, 418 (1918). LENK, Dtsch. med. Woch.sch., *43*, 725 (1917). SHEARER, Proc. Roy. Soc., *89*, B, 440 (1917). LOEB, Proc. Acad. Nat. Sci., *1*, 439 (1915). OSTERHOUT, Journ. Biol. Chem., *34*, 363 (1918). KOEHLER, Ztsch., allg. Physiol., *18*, 162 (1919). STRAUB, Münch. med. Woch.sch., *67*, 249 (1920). OSTERHOUT, Bot. Gaz., *60*, 228 (1915); Proc. Amer. Phil. Soc., *55*, 533 (1916); Science, *44*, 318 (1916); Amer. Journ. Bot., *9*, 481 (1916). CHIEN, Bot. Gaz., *63*, 406 (1917). NEUSCHLOSZ, Pflüg. Arch. *181*, 17 (1920). RABER, Proc. Ac. Nat. Sci., *3*, 682 (1917). — Anpassung an Salzlösungen, Salzresistenz: LOLB, Biochem. Ztsch., *53*, 391 (1913). COUPIN, Compt. rend., *160*, 443 (1915). KRIZENECKY, Pflüg. Arch., *163*, 325 (1916). COUPIN, Compt. rend., *160*, 608 (1915). BEAUVERIE, Ebenda, *163*, 769 (1916). HAWKINS, Journ. Agr. Res., *7*, 255 (1916). GARREY, Amer. Journ. Physiol., *39*, 313 (1916). NÈGRE, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 387 (1919). Halophilie: NAMYSLOWSKI, Bull. Ac. Cracovie, B, p. 88 (1913). Alkaliböden: MIYAKE, Journ. Coll. Agr. Univ. Sapporo, *5*, 241 (1914). — Algen: HOYT, Bull. Torrey Bot. Club, *40*, 333 (1913). H. VON ALTEN, Hydrobiologische Studien über die Wirkung von Abwässern, III, Braunschweig 1915. Bacterien: EISENBERG, Zentr. Bakt., I, *82*, 69 (1918). — Actinomyceten: MÜNTER, Zentr. Bakt., II, *44*, 673 (1916). Monilia: KUNKEL, Bull. Torrey Bot. Club, *40*, 625; *41*, 265 (1913). — Keimung und Neutralsalze: MICHEELS, Bull. Ac. Roy. Belg. (1913), p. 831; Ztsch. physik.chem. Biol., *1*, 412 (1914). PLATE, Accad. Lincei (5), *23*, I, 161 (1914); Ebenda, 506; *22*, II, 133, 591 u. 728 (1913); Ebenda, *23*, II, 292 (1914); *24*, I, 146 (1915). GASSNER, Jahrb. wiss. Bot., *55*, 259 (1915); Ber. bot. Ges., *33*, 217 (1915); Ber. Naturf.Ges., Rostock 1915. PLATE, Ann. di Bot., *12*, 261 (1914). HARRIS, Journ. Agr. Res., *5*, 1 (1915). LESAGE, Compt. rend., *164*, 119 (1917); Ebenda, p. 639. MAQUENNE u. DEMOUSSY, Ebenda, p. 979; *165*, 45; *166*, 89 (1918). — Stimulation des Stoffwechsels von Aspergillus unter dem Einflusse großer Mengen von Kaliumnitrat: WATERMAN, Chem. Weekbl., *15*, 599 (1918). Kolloides Thoriumhydroxyd als Kaliumvertreter in Ringerlösung: STREEF, Dissert. Utrecht 1918. — Neue Vorschrift zur Bereitung künstlichen Seewassers: MAC CLENDON, Journ. Biol. Chem., *28*, 135 (1916). — Giftwirkung der Lithiumsalze: FRERKING, Flora, *108*, p. 449. — Magnesiumwirkung: STUTZER u. HAUPT, Versuche über die Wirkung von Chlormagnesium usw., Berlin 1915. COUPIN, Compt. rend., *166*, 1006. Magnesiumnarkose: STRANSKY, Arch. exp. Pathol., *78*, 122 (1914). CLOETTA, Korr.-Bl. f. Schweiz. Ärzte, *45*, p. 64. WIECHMANN, Pflüg. Arch., *182*, 74 (1920). — Calciumwirkung: J. LOEB,

Journ. Biol. Chem., *23*, 423 (1915). DEVAUX, Compt. rend., *162*, 561 (1916). HÖBER, Pflüg. Arch., *166*, 531 (1917). COUPIN, Compt. rend., *164*, 641 (1917). — Barium: OSTERHOUT, Amer. Journ. Bot., *9*, 481 (1916). CHIEN, Bot. Gaz., *63*, 406 (1917). — Aluminium: MIYAKE, Journ. Biol. Chem., *25*, 23. Nach STOKLASA, Biochem. Ztsch., *91*, 137 (1918), werden Xerophyten durch Al leichter geschädigt als Hygrophyten.

p. 172. Zu der Vorschrift für die Herstellung der VAN 'THOFFschen Chloridmischung wolle man noch die Zusammensetzung der vollständigen dem Seewasser entsprechenden Lösung nach VAN 'THOFF hinzufügen: 100 Mol. NaCl, 2,2 Mol. KCl, 3,0 Mol. $CaCl_2$, 7,8 Mol. $MgCl_2$ und 3,8 Mol. $MgSO_4$. Mit 0,01 % Natriumbicarbonat in 116,8 l Wasser gelöst gibt dies eine molare Lösung dieser Salzmischung.

p. 173. Säurewirkungen. Auf Keimung: PROMSY, Thèse Paris 1912; Bull. Soc. agr. nat. Fr., *72*, 916 (1913). MICHEELS, Bull. Ac. Roy. Belg. (1913), p. 831. PLATE, Acc. Lincei (5), *22*, II, 133 (1913); *23*, II, 166 (1914). FALLADA u. GREISENEGGER, Österr.-Ungar. Ztsch. Zuckerind., *45*, 336 (1916). KRIZENECKY, Pflüg. Arch., *164*, 137 (1916). KUHN, Ber. bot. Ges., *34*, 369 (1916). SPALLINO, Ann. chim. appl., *1*, 414 (1914). MAQUENNE u. DEMOUSSY, Compt. rend., *166*, 547 (1918). ONODERA, Ber. Ohara-Inst., I, p. 53 (1916). SALTER u. MC ILVAIE, Journ. Agr. Res., *19*, 73 (1920). — Die günstigste Reaktion ist zwischen den Wasserstoffzahlen 7,71 und 2,96. — Auch die Wirkung der Anionen ist zu berücksichtigen: KOPACZEWSKI, Ztsch. physik.chem. Biol., *1*, 420 (1914). Die isomeren Weinsäuren sind gleich wirksam: SALANT u. SMITH, Proc. Soc. Exp. Biol., *10*, 170 (1913). — Bacterien: NORTON u. HSU, Journ. Infect. Diseas., *18*, 180 (1916). CLARK, Ebenda, *17*, 109. ITANO u. NEILL, Journ. gener. Physiol., *1*, 421 (1919). CLARK, Journ. Biol. Chem., *22*, 87 (1915). — Hefen: EULER u. EMBERG, Ztsch. Biol., *69*, 349 (1919). Der Pilz Cephalosporium acremonium wächst noch in Normalschwefelsäure: ZETTNOW, Zentr. Bakt., I, *75*, 369 (1915). — Für Euglena: LINSBAUER, Österr. Bot. Ztsch., *65*, 12 (1915). Carchesium: KOLTZOFF, Ztsch. physik.chem. Biol., *1*, 82 (1914). — Säurepermeabilität: HARVEY, Science, *39*, 947 (1914). BRENNER, Ofvers. Finsk. Vet. Soc. Förh., *60*, A, Nr. 4, 1918. CROZIER, Journ. Biol. Chem., *24*, 255 (1916). — Giftwirkung der Fettsäuren: KIESEL, Ann. Inst. Pasteur, *27*, 391 (1913).

p. 176. Alkaliwirkungen: PLATE, Accad. Lincei, *22*, II, 133 (1913). WEINWURM, Ztsch. ges. Brauwes., *36*, Nr. 29 (1913). LOEB u. WASTENEYS, Journ. Biol. Chem., *21*, 153 (1915). BOKORNY, Biol. Zentr., *35*, 25 (1915). ROTHERT, Journ. f. Landw., *63*, 227 (1915). BRENNER, Ofv. Finsk. Vet. Soc. Förh., *60*, A, Nr. 4 (1918). UNGER, Intern. agr.techn. Rdsch., *7*, p. 59.

p. 178. Oligodynamische Metallwirkungen: SPIRO, Münch. med. Woch.sch., *62*, 1601 (1915); Biochem. Ztsch., *74*, 265 (1916). PFEIFFER u. KADLETZ, Wien. klin. Woch.sch., *30*, 1221 (1917). SAXL, Ebenda, p. 1426. MATSUNAGA, Zentr. Bakt., I, *82*, 311 (1918). LÖHNER, Med. Feldbl. X. Armee, 9. Okt. 1917; Wien. klin. Woch.sch., *32*, Nr. 37 (1919). BAIL, Ebenda, p. 751. SAXL, Ebenda, p. 975. KÖHLER, Zentr. Physiol., *34*, 145 (1920). STRECK, Hyg. Rdsch., *29*, 685 (1919). SALUS, Wien. klin. Woch.sch., *32*, 1220 (1919). BECHHOLD, Umschau, *23*, 770 (1919). MARSHALL, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, *39*, 143 (1919). DOERR, Biochem. Ztsch., *106*, 110; *107*, 207 (1920). SPÄT, Wien. klin. Woch.sch., *33*, 509 (1920).

p. 179. Schwermetallionenwirkung: LIPMAN u. BURGESS, Univ. Californ. Publ. Agr. Sci., *1*, 127 (1914). BOKORNY, Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg., *54*, 1155 (1914). MÜNTER, Zentr. Bakt., II, *44*, 685 (1916). HAWKINS, Physiol. Res., *1*, 57 (1913). SCHANDER u. FISCHER, Landw. Jahrb., *48*, 717 (1915). KASERER, Mitt. Landw. Lehrkanz. Hochsch. f. Bodenkult. Wien, *3*, H. 3, 597 (1918). Beziehung zu Photokatalysen: NOACK, Ztsch. f. Bot., *12*, 273 (1920). — Kolloide Metalle: VOIGT, Biochem. Ztsch., *73*, 211 (1916). — Reizdünger: EHRENBERG, Naturwiss., *4*, 345 (1916).

p. 181. Aluminium: ZIKES, Allg. Ztsch. Bierbrau., *41*, 71 (1913). CODUR, Thèse Nancy 1905. CODUR u. THIRY, Compt. rend. Soc. Biol., *74*, 487 (1913). KRATZMANN, Anzeig. Wien. Akad. (1914), p. 195; Sitz.ber. Wien. Akad., I, *123*, 221 (1914).

p. 182. Metalle der Erdmetallreihe: EVANS, Biochem. Journ., *7*, 349 (1913). ACQUA, Accad. Lincei (5), *22*, II, 594 (1913). BOKORNY, Chem.-Ztg., *38*, 153 (1914). HÖBER u. SPAETH, Pflüg. Arch., *159*, 433 (1914). FROUIN u. MOUSSALI, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 973 (1919). Didym: BÖHM, Chem.-Ztg., *39*, 875 (1915). Lanthan: BOKORNY, Ebenda, 1914, Nr. 15. — Thorium: MUÑOZ DEL CASTILLO, Boll. Assoc. Agr. Espagna, 1914, p. 55. — Kationen der Eisengruppe: Eisen: WOLFF, Compt. rend., *157*, 1022 u. 1476 (1913). BOKORNY, Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg., *53*, 223 (1913). Ferrocyankalium: HASELHOFF, Landw. Jahrb., *47*, 338 (1915).

p. 183. Manganwirkungen: ACQUA, Annal. di Bot., *11*, 281 (1913). BOULLANGER, Ann. Inst. Pasteur, *26*, 456 (1912). BERTRAND, Ebenda, p. 767. TSCHIRIKOW in PRIANISCHNIKOW, Ergebn. d. Vegetat.- u. Labor. Vers., 1911/12, Moskau 1913, p. 348.

Bokorny, Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg., *53*, 223 (1913). Mc Dermott, Mycol. Zentr., *3*, 159 (1914). Mc Cool, Cornell Univ. Agr. Ex. Sta. Mem. Nr. 2, p. 211 (1914). Pfeiffer u. Blanck, Landw. Vers.stat., *83*, 257 (1913). Kelley, Bot. Gaz., *57*, 213 (1914). Crochetelle, Journ. Agr. Prat., *26*, 398 (1914). Kelley, Hawaii Agr. Ex. Sta., *28*, 1 (1912); *26*, 1. Clausen, Dtsch. landw. Presse (1913), p. 1217. Bokorny, Chem.-Ztg., *38*, 1290 (1914). Munerati, Mezzadroli u. Zapparoli, Staz. Sper. Agr. Ital., *46*, 486 (1913). Schulze, Landw. Vers.stat., *87*, 1 (1915). Fallada u. Greisenegger, Österr.-Ung. Ztsch. Zuckerind., *44*, 379 (1915). Olaru, Compt. rend., *160*, 280 (1915). Bokorny, Chem.-Ztg., *38*, p. 1290 (1915). Sajfert, Vestn. V. sjez. cesk. prir., 1915, p. 411. Masoni, Staz. Sper. Agr. Ital., *48*, 822 (1915); Intern. agr. techn. Rdsch., *7*, 213 (1916). Greisenegger, Österr.-Ung. Ztsch. Zuckerind., *46*, 13 (1917). Vogeler, Landw. Vers.stat., *88*, 159 (1916). Ehrenberg u. Schultze, Journ. f. Landw., *64*, 37 u. 130 (1916). Ehrenberg u. Nolte, Landw. Vers.stat., *90*, 139 (1917). Johnson, Journ. Ind. Eng. Chem., *9*, 47 (1917). Ulbrich, Bl. f. Zuckerrüb.bau, *24*, 31 (1917). Pfeiffer, Simmermacher u. Rippel, Fühlings landw. Ztg., *67*, 313 (1918). Tottingham u. Beck, Plant World, *19*, 359 (1916). Söderbaum, Biedermanns Zentr., *45*, 136 (1919). Die Ergebnisse sind noch immer sehr unklar.

p. 184. Chrom: Pfeiffer, Simmermacher u. Rippel, Fühlings landw. Ztsch., *67*, 313 (1918).

p. 185. Kupfer: Le Renard, Essai sur le valeur antitoxique de l'aliment complet et incomplet, Paris 1907. Lepierre, Compt. rend., *156*, 1489 (1913). Hibbard, Zentr. Bakt., II, *38*, 302 (1913). Abel, Ztsch. Elektrochem., *19*, 477 (1913). Waterman, Akad. Amsterdam, 26. Okt. 1912. Lipman u. Wilson, Bot. Gaz., *55*, 410 (1913). Lesage, Bull. Soc. Sci. Med. l'Ouest, *21*, 129 (1914). Feldt, Münch. med. Woch.sch., 1914, p. 1455. Traaen, Nyt Mag. Naturvid. Kristiania 1914, p. 19. Vermorel u. Dantony, Compt. rend., *159*, 266 (1914). Linden, Münch. med. Woch.sch., *61*, 586 (1914). Voelcker, Intern. agr.techn. Rdsch., *6*, 1261. Dewitt u. Sherman, Journ. Infect. Diseas., *18*, 368 (1916). Maquenne u. Demoussy, Compt. rend., *170*, 1542 (1920). Kupferkalkbrühe: Fonzes-Diacon, Ebenda, *160*, 528 (1915). Köck, Wien. landw. Ztg., *64*, 419 (1914). Martin, Journ. Agr. Res., *7*, 529 (1916). Wöber, Ztsch. f. Pfl.-Krankh., 1919, p. 94.

p. 187. Quecksilber: Steiger u. Döll, Ztsch. f. Hyg., *73*, 324 (1913). Wehmer, Apoth.-Ztg., 1913, Nr. 98. Stassano u. Gompel, Compt. rend., *158*, 1716 (1914). Lutz, Bull. soc. bot. de Fr., *63*, 85 (1917). — Silber: Clement, Compt. rend. Soc. Biol., *74*, 749 (1913). Bornaud, Zentr. Bakt., II, *39*, 488 (1913). Hoyt, Bot. Gaz., *57*, 193 (1914). Courmont u. Dufourt, Compt. rend. Soc. Biol., *75*, 454 (1914). Bertrand, Compt. rend. *158*, 1213 (1914). Schroeder, Biol. Zentr., *35*, 8 (1915). Bechhold, Kolloid-Ztsch., *25*, 158 (1919).

p. 188. Vanadium: Frouin u. Mercier, Bull. Soc. Chim. Biol., *1*, 8 (1914). — Antimon: Knaffl-Lenz, Arch. exp. Pathol., *72*, 224 (1913). Palladin u. Kohnstamm, Rev. gén. Bot., *25*bis, 539 (1914). — Blei: Stutzer, Blätt. Zuckerrüb.anbau, *20*, 209 (1914); Dtsch. landw. Presse (1914), p. 1. Cadmium: Javillier, Ann. Inst. Pasteur, *27*, 1021 (1913). Thorium: Simonini, Zentr. Bakt., I, *74*, 343 (1914); *75*, 398 (1915). Uran: Acqua, Arch. di Farm., *14*, 81 (1912); Accad. Lincei (5), *22*, II, 390 (1913). Agulhon u. Robert, Compt. rend., *158*, 349 (1914). Spallino, Ann. di chim. appl., *1*, 414 (1914). — Blei: Greisenegger, Österr.-Ungar. Ztsch. Zuckerind., *44*, H. 2, 91 (1915). Voelcker, Intern. agr.techn. Rdsch., *6*, 1262. Stutzer, Journ. f. Landw., *64*, 1 (1916). Mazé, Compt. rend. Soc. Biol., *79*, 1059 (1916). — Zink: Javillier, Bull. Sci. Pharm., *20*, 321 (1913). Lepierre, Compt. rend., *157*, 876 (1913). Javillier u. Tschernorutzky, Ebenda, 1173. Coupin, Ebenda, p. 1475. Lepierre, Ebenda, *158*, 67 (1914). Javillier, Ebenda, p. 140. Lepierre, Bull. Soc. Portug. Sci. Nat. Lisbonne, *6*, 10 (1912). Voelcker, Journ. Roy. Agr. Soc., *73*, 314 (1913). Javillier, Bull. Sci. Pharm., *21*, 22 u. 278 (1914); Compt. rend., *158*, 1216 (1914). Brenchley, Ann. of Bot., *28*, 283 (1914). Javillier, Bull. soc. chim. biol., *1*, 54 (1914). Chedroiz, Bot. Zentr., *131*, 324, ex 1914. Javillier, Bull. sci. pharm., *21*, 452 (1914). Steinberg, Mem. of Torrey Bot. Club, *17*, 287 (1918); Bull. Torrey Bot. Club, *46*, 1 (1919).

p. 189. Osmium: Seeliger, Ber. dtsch. bot. Ges., *38*, 176 (1920). — Goldsalze: Sauton, Compt. rend. Soc. Biol., *74*, 1268 (1913). Lumière u. Chevrotier, Bull. gén. Thérap., *165*, 959 (1913). — Radiumwirkungen: Regener, Abderhaldens Handb. biochem. Arb.meth., *7*, 788 (1913). Hertwig, Naturwiss., *1*, 873 (1913); Sitz.ber. preuß. Akad. (1914), p. 894. Molisch, Anzeig. Wien. Akad. (1912), p. 321; Naturwiss., *2*, 104 (1914); Schrift. Verbr. naturwiss. Kenntn. Wien, *53*, 145 (1913). Congdon, Anzeig. Wien. Akad., *43*, 431 (1911). Doumer, Chem.-Ztg., *36*, 1470 (1914). Stoklasa, Compt. rend., *157*, 879 u. 1082 (1913); Chem.-Ztg., *37*, 1176 (1913); *38*, 841 (1914); Zentr. Bakt., *40*, 266 (1914); Österr. Chem.-Ztg., *16*, 323 (1913); Verh. Naturf. Ges. 1913, II, 1,

p. 464; Strahlenther., *4*, 1 (1914). Strohmer, Ztsch. landw. Vers.wes., *17*, 183 (1914). Hromadko, Zentr. Bakt., *44*, 174. Trillat u. Fouassier, Compt. rend., *159*, 817 (1914). Zdobnicky, Bot. Zentr., *129*, 378. Agulhon u. Robert, Ann. Inst. Pasteur, *29*, 261 (1915). Schulze, Landw. Vers.stat., *87*, 1 (1915). Hertwig, Arch. mikr. Anat., *87*, II, 63. Benrath, Strahlenther., *7*, 88. Hopkins u. Sachs, Science, *41*, 732. Pilz. Ztsch. landw. Vers.wes., *19*, 399 (1916). Ramsey, Science, *42*, 219 (1915). Stoklasa u. Zdobnicky, Compt. rend., *157*, 1082 (1913). Miklauz u. Zailer, Ztsch. landw. Vers.wes., *21*, 354 (1918). Brick, Jahresber. Gartenbauver. Hamburg 1915/16. Kuznicky, Strahlenther., *9*, 624 (1919). Packard, Journ. gener. Physiol., 1, 37 (1918). Redfield u. Bright, Journ. gener. Physiol., *1*, 255; *2*, 25 u. 31 (1919): Amer. Journ. Physiol., *45*, 374 (1918). — Thorium X: Kahn, Münch. med. Woch.sch., *9*, 454 (1913). Promsky u. Drevon, Rev. gén. Bot., *24*, 177 (1913). Jastrowitz, Biochem. Ztsch., *94*, 313 (1919).

p. 190. Arsenwirkungen: Huss, Ztsch. Hyg., *76*, 361 (1913). Richet, Compt. rend. Soc. Biol., *74*, 1252 (1913). Schiemann u. Ishiwara, Ztsch. Hyg., *77*, 49 (1914). Brenchley, Ann. of Bot., *28*, 283 (1914). Joachimoglu, Biochem. Ztsch., *70*, 144 (1915). Friedberger u. Joachimoglu, Ebenda, *79*, 135 (1917). Charpentier, Ann. Inst. Pasteur, *29*, 443 (1915). E. Teichmann, Biochem. Ztsch., *81*, 284 (1917). Salacz, Zentr. Bakt., *46*, 471. Mac George, Journ. Agr. Res., *5*, 459 (1915). Greaves, Ebenda, *6*, 389 (1916). Fühner, Arch. exp. Pathol., *82*, 44 (1917). Cobet, Biochem. Ztsch., *98*, 294 (1919). — Hypophosphite: Breteau, Journ. Pharm. Chim. (7), 12, 248 (1915). — Pyro- und Metaphosphorsäure: O. Loew, Arch. Hyg., *89*, 130 (1919).

p. 191. Wirkungen von Schwefel: Liechti, Chem.-Ztg., *37*, 877 (1913); Mitteil. Lebensmitt. Unt., *4*, 267 (1913). Demolon, Compt. rend., *156*, 725 (1913). Urban, Ztsch. Zuckerind. Böhm., *37*, 441 (1913). Thalau, Landw. Vers.stat., *82*, 161 (1913). Boullanger, Ann. Inst. Pasteur, *26*, 456 (1912). Vogel, Zentr. Bakt., *40*, 60 (1914). Brioux u. Guerbet, Ann. Sci. Agron., *30*, 389 (1913). Pfeiffer u. Blanck, Landw. Vers.stat., *83*, 359 (1914). Janicaud, Gartenwelt, *18*, 29. Lint, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 747 (1914). Clausen, Illustr. landw. Ztg., 1914, Nr. 7. Bosinelli, Intern. agr.techn. Rdsch., *6*, 1025 (1915). Thunberg, Skand. Arch. Physiol., *33*, 223. Pitz, Journ. Agr. Res., *5*, 771 (1915). Shedd, Intern. agr.techn. Rdsch., *7*, 118 (1916). Pfeiffer u. Simmermacher, Fühl. landw. Ztg., 1915, p. 243. Kappen u. Quensell, Landw. Vers.stat., *86*, 1 (1915).

p. 192. Schweflige Säure und Rauchschäden: Neger u. Lakon, Mitteil. kgl. forstl. Vers.anst. Tharandt, *1*, 177 (1914). Wislicenus, Ebenda, *85*; Experim. Rauchschäden, Berlin 1914. di Stefano, Staz. Sper. Agr. Ital., *46*, 580 (1914). Tatlock u. Thomson, The Analyst, *39*, 203 (1914). Neger, Ber. bot. Ges., *34*, 386 (1916). Wieler, Ebenda, p. 508. Trnka, Bot. Zentr., *129*, 378 ex 1915. Wieler, Verh. Nat. histor. Ver. Rheinl., *70*, 387 (1913). Knight u. Krocker, Bot. Gaz., *55*, 337 (1913). Bakke, Proc. Iowa Academ. Sci., *20*, 169 (1913). Neger, Naturwiss., *4* *85* (1916). Rustieus Illustr. landw. Ztg., *34*, 16 (1916). Wieler, Jahresber. ang. Bot., *10*, 58 (1913). Gerlach, Ursprungsnachweis der Rauchschäden usw. Samml. Abh. über Abgase u. Rauchschäd., H. 9, Berlin 1914. Neger, Naturwiss. Woch.sch., *13*, 529 (1914). Wöber, Ztsch. landw. Vers.wes., *22*, 169 (1919). Wieler, Jahresber. angew. Bot., *16*, 64 (1918). Neger. Ztsch. Forst- u. Jagdwes., *48*, 624 (1918): Angew. Bot., *1*, 129 (1919). — Selen- und Tellurverbindungen: Pollacci, Atti Ist. Bot. Pavia (2), *15*, 281 (1914). Brenner, Jahrb. wiss. Bot., *57*, 95 (1916). Joachimoglu, Biochem. Ztsch., *107*, 300 (1920).

p. 193. Ozon: Heise, Arb. kaiserl. Gesundh.amt, *50*, 204 (1915); Ebenda, p. 418. — Wasserstoffsuperoxyd: Massee, Kew Bull. Misc. Nr. 5, p. 183 (1913). Spallino, Ann. di chim. appl., *1*, 414 (1914). Demoussy, Compt. rend., *162*, 435 (1916). — Chlor: Thomas, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 548 (1914). Weissenbach u. Mestrezat, Compt. rend. Soc. Biol., *81*, 93 (1918). Weldert u. Burger, Hyg. Rdsch., 1917, p. 1. Guérin u. Lormand, Compt. rend., *170*, 401 (1920). — Jod: Ranque u. Senez, Compt. rend. Soc. Biol., *74*, 57 (1913).

p. 194. Fluor und Fluoride: Wehmer, Chem.-Ztg., *38*, 114 u. 122 (1914) Gautier, Compt. rend., *160*, 194 (1915); Ebenda, *168*, 976 (1919); Ebenda, *169*, 115 (1919). — Borverbindungen: Bargagli-Petrucci, Nuov. Giorn. bot. ital., *19*, 389, (1912). Waterman, Akad. Amsterdam, 26. Okt. 1912. Cook, Journ. Agr. Res., *5*, 877 (1916). Roberts, Smetham u. Voelcker, The Analyst, *43*, 58 (1918). — Kieselsäure: Kobert, Tuberkulosis 1917, Nr. 11. — Ultramarin: Kryz, Ztsch. Pfl.krankh., *29*, 161 (1919). — Wirkung von Zementstaub: Young, Biochem. Bull., *5*, 95 (1915). — Kohlensäurewirkungen: Kidd, Proc. Roy. Soc. Lond., *87*, B, 408 u. 609 (1914). — Hemmung auf graphithaltigen Böden: Kryz, Ztsch. Pfl.krankh., *23*, 72 (1913). — Rhodanide: Stutzer u. Goy, Journ. Landw. 62, 149 (1914).

p. 196. Blausäurewirkung: Cotte, Compt. rend. Soc. Biol., *77*, 185 (1914). Dezani, Arch. Farm. sper., *16*, 539 (1913). Kühl, Arch. Pharm., *251*, H. 5 (1913).

Rocci, Ztsch. allg. Physiol., *16*, 42 (1914). Chiò, Arch. ital. de Biol., *61*, 1 (1914). Hyman, Amer. Journ. Physiol., *40*, 238. Moore u. Ruggles, Science, *42*, 33 (1915). Wehmer, Ztsch. angew. Chem., *31*, 205 (1918); Ber. bot. Ges., *36*, 460 (1918); Biochem. Ztsch., *92*, 364 (1918). Allen, Amer. Journ. Physiol., *48*, 93 (1919). Entgiftung durch Thiosulfat: Teichmann u. Nagel, Biochem. Ztsch., *93*, 312 (1919). Flury u. Heubner, Ebenda, *95*, 249. Führer, Dtsch. med. Woch.sch., *45*, 847 (1919). Skramlik, Zentr. Bakt., I, *83*, 386 (1919). Stoklasa, Mitteil. dtsch. landw. Ges., 1918, St. 72, p. 62. Pilkington u. Edwards, Garden. Chron., 1914, p. 280. Wellhouse, Journ. Econ. Entomol., *9*, 169. Teichmann u. Nagel, Ztsch. Hyg., *90*, 401 (1920).

p. 197. Die Narkotica. Übersichten: Höber, Ztsch. Elektrochem., *22*, 296 (1916). H. Winterstein, Die Narkose, Monograph. a. d. Ges. geb. d. Physiol., II. Bd., Berlin 1919. — Alkohole: Balser, Dissert. Gießen 1914. Loewy u. V. D. Heide, Biochem. Ztsch., *86*, 125 (1918). Christiansen, Ztsch. physiol. Chem., *102*, 275 (1918). Windisch, Henneberg u. Dietrich, Biochem. Ztsch., *107*, 172 (1920). Fette setzen die narkotische Wirkung von Alkoholen herab: Salzmann, Dissert. Tübingen 1912. — Äther: Rouquier u. Tricoire, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 1160 (1919). — Dichloräthylen und andere Chlorderivate: Wittgenstein, Arch. exp. Pathol., *83*, 235 (1918). Salkowski, Biochem. Ztsch., *107*, 191 (1920). — Urethan: Raeder, Biochem. Ztsch. *69*, 257 (1915). — Mischnarkose: Woker, Ztsch. allg. Physiol., *15*, 49 (1913). Griliches, Ebenda, p. 468. Damköhler, Arch. intern. Pharm. dyn., *23*, 229 (1914). Woker, Ztsch. allg. Physiol., *17*, 28. Issekutz, Monatsh., *29*, 379. Woker u. Weyland, Ztsch. allg. Physiol., *16*, 265 (1914). Kissa, Ebenda, p. 320. — Löslichkeitsbeeinflussung, Teilungsquotient: Führer, Arch. exp. Pathol., *75*, 53 (1913). Loewy u. V. D. Heide, Biochem. Ztsch., *65*, 248 (1914). Salze und Anästhetica: Lillie, Amer. Journ. Physiol., *29*, 372 (1912); *30*, 1 (1912); *31*, 255 (1913). Nothmann-Zuckerkandl, Internat. Ztsch. physik.chem. Biol., *2*, 19 (1915). Adsorption: Somogyi, Ebenda, p. 412 (1915). — Temperatureinfluß: Unger, Biochem. Ztsch., *89*, 238 (1918). Linossier, Compt. rend. Soc. Biol., *79*, 584. Bierich, Pflüg. Arch., *174*, 202 (1919). Höber, Ebenda, p. 218. Winterstein, Biochem. Ztsch., *100*, 81 (1919). Denecke, Ebenda, *102*, 251 (1920). — Beeinflussung von Enzymen durch Narkotica: Chapman, Ztsch. physik.chem. Biol., *1*, 293 (1914). — Heliotropismus: O. Richter, Sitz.ber. Wien. Akad., I, *121*, 1183 (1913). — Hämolyse: Vandervelde, Biochem. Ztsch., *63*, 402 (1914). — Altersdifferenzen: Vernon, Journ. of Physiol., *47*, 15 (1913). — Resistenz trockenen Plasmas: Rippel, Biol. Zentr., *37*, 477 (1917). — Protisten: Löhner, Ztsch. allg. Physiol., *15*, 199 (1913). Galina, Ebenda, *16*, 419 (1914). Bacterien: Tijmstra, Fol. microbiol., *2*, *1* (1913). Gainey, 23. Rep. Mo. Bot. Gard. 1912, p. 147. Hefe: Will, Zentr. Bakt., *38*, 539 (1913). Penicillium: Waterman, Fol. microbiol., *2*, H. 3 (1914). Tierische Organismen: Kuno, Arch. exp. Pathol., *47*, 399 (1913); *77*, 206 (1914). Pawel, Biochem. Ztsch., *60*, 352 (1914). Dorner, Sitz.ber. Heidelberg. Akad. 1914, B, p. 1. Viale, Arch. di Fisiol., *11*, 535 (1914). Hallenberg, Skand. Arch. Physiol., *31*, 75 (1914). Franceschi, Giorn. Farm. Chim., *63*, 289 (1914). Stockard, Proc. Soc. Exp. Biol., *11*, 136 (1914). Boothby, Journ. Pharm. and Exp. Ther., *5*, 379 (1914). Cattoretti, Zentr. Physiol., *29*, 438 (1914). — Pflanzensamen: Traube u. Rosenstein, Biochem. Ztsch. *95*, 85 (1919). — Narkose und Sauerstoffkonzentration: Issekutz, Ebenda, *88*, 219 (1918). — Narkose und Oxydationen: Winterstein, Biochem. Ztsch., *61*, 81 (1914). Moldovan u. Weinfurter, Pflüg. Arch., *157*, 571 (1914). Warburg, Ebenda, *158*, 19 (1914). Mathews, Ztsch. physik.chem. Biol., *1*, 433 (1914). Tashino u. Adams, Ebenda, p. 450. Besonders auch Warburg, Pflüg. Arch., *155*, 547 (1914). — Narkose und Permeabilität: Joel, Pflüg. Arch., *161*, 5 (1915). Winterstein, Biochem. Ztsch., *75*, 71 (1916). Mc Clendon, Amer. Journ. Physiol., *38*, 173. Winterstein, Dtsch. med. Woch.sch. 1916, p. 347. Osterhout, Bot. Gaz., *61*, 148 (1916). Katz, Biochem. Ztsch., *90*, 153 (1918). Schulze, Ebenda, *108*, 1 (1920). — Heilbronn, Jahrb. wiss. Bot., *54*, 357 (1914); Naturwiss., *2*, 1012 (1914), nahm Viscositätserhöhung des Zellplasmas durch Narkotica an, weil Statolithenstärke in narkotisierten Zellen langsamer sanken. Andererseits schloß Traube, Ztsch. physik.chem. Biol., *2*, H. 1; Pflüg. Arch., *160*, 501 (1915), aus seinen Erfahrungen über die viscositätsvermindernde Wirkung von oberflächenaktiven Lösungen auf Gele auf das gerade Gegenteil. Es reichen wohl beide Grundlagen nicht aus, um die aufgestellten Meinungen zu rechtfertigen. Loewe, Biochem. Ztsch., *57*, 161 (1913), führt aus. wie Membranen durch Einlagerung von Narkoticis und Elektrolytentzug, ohne Verlust des Bindungswassers lyophoben Charakter annehmen. Vgl. auch Osterhout, Science, *37*, 111 (1913). Clowes, Proc. Soc. Exp. Biol., *11*, 8 (1914). — Theorie der Narkose: Traube, Pflüg. Arch., *153*, 276 (1913); Biochem. Ztsch., *54*, 316 (1913). Thörner, Naturwiss., *1*, 1161 (1913). Höber, Dtsch. med. Woch.sch., 1915, p. 273. Traube, Pflüg. Arch., *160*, 501 (1915). Winterstein, Biochem. Ztsch., *70*, 130 (1915). Montuori, Ztsch. allg. Physiol., *17*, 18. Vészi, Pflüg. Arch., *170*, 313 (1918). Knaffl Lenz, Arch. exp. Pathol., *84*, 66 (1918). Cloetta,

Viertelj.sch. naturf. Ges. Zürich, *62*, 194. REDONNET, Arch. exp. Pathol., *84*, 339 (1919). TRAUBE, Pflüg. Arch., *176*, 70 (1919).

p. 202. Kolloider Kohlenstoff erzeugte bei intravenöser Darreichung bei Tieren enorme Zunahme der Atmungskohlensäure: IZAR u. PATANÉ, Biochem. Ztsch., *56*, 307 (1913). — Kerosin und Petroleumöle: WHITTEN, Bull. Illin. State Lab. Nat. Hist., *10*, 245 (1914). Äthylen: HARVEY, Bot. Gaz., *60*, 193 (1915). — Acetylen: FR. WEBER, Sitz.ber. Wien. Akad., *125*, I, 311 (1916); Ebenda, p. 189. — Rauchwirkung: MOLISCH, Sitz.ber. Wien. Akad., I, *125*, 141 (1916); Wiener Urania, *9*, 265 (1916). — Leuchtgas: STONE, Mass. Agr. Ex. Sta., 25. Rep. I, p. 45 (1914). HARVEY, Bot. Gaz., *56*, 439 (1914). SORAUER, Landw. Jahrb., *48*, 279 (1915). HEIDER, Sitz.ber. phys.med. Soc. Erlangen, *46*, 100; Dissert. Erlangen 1914. HARVEY u. ROSE, Bot. Gaz., *60*, 27. WEHMER, Ber. bot. Ges., *35*, 135 (1917); Ebenda, p. 318 u. 403. SORAUER, Ztsch. f. Pfl.krankh., *26*, 129 (1916). WEHMER, Ber. bot. Ges., *36*, 140 (1918). EHRENBERG u. SCHULTZE, Ztsch. f. Pfl.krankh., *26*, 65 (1916). WEHMER ist geneigt, die wesentliche Ursache der Leuchtgasvergiftung bei Straßenbäumen in einer Blausäurewirkung zu erblicken: Journ. f. Gasbeleucht., *61*, 387 (1918); Ztsch. angew. Chem., *31*, 205 (1918). — Dichloräthylensulfid oder Senfgas: LILLIE, CLOWES u. CHAMBERS, Journ. Pharm. and Exp. Ther., *14*, 75 (1919). — Chlorpikrin: MATRUCHOT u. SÉE, Compt. rend. Soc. Biol., *83*, 170 (1920). — Formaldehyd: MANCY, Ia. Agr. Exp. Stat. Bull., *148*, 319 (1914). DROSTE, Pharm. Zentr.Halle, *57*, 587 (1916). TRENDELENBURG, Biochem. Ztsch., *95*, 146 (1919). KIESSLING, Illustr. landw. Ztg. 1918, p. 253. — Schwefelkohlenstoff: FRED, Journ. Agr. Res., *6*, 1 (1916). — Cyanhydrine: JACOBY, Biochem. Ztsch., *87*, 129 (1918). CIAMICIAN u. RAVENNA, Atti Accad. Lincei (5), *26*, I, 3 (1917); Gazz. chim. ital., *48*, 253 (1918).

p. 203. Organische Säuren. Boroformiat: KÖTHNER, Dtsch. med. Woch.sch., *41*, 622 (1915). — Formaldehyd: POZZI-ESCOT, Compt. rend., *156*, 1851 (1913). BAKER, Ann. of Bot., *27*, 411 (1913). EISENBERG, Biochem. Ztsch., *45*, 303 (1912). BRITTLEBANK, Journ. Dep. Agr. Victoria, *11*, 473 (1913). — Chlorhydrine: SALIMBENI, Compt. rend., *155*, 368 (1912). — Aldehydwirkung: SKINNER, Journ. Franklin Inst., *186*, 165 (1918). — Dicyandiamid: MÖLLER, Biochem. Ztsch., *88*, 85 (1918). PFEIFFER u. SIMMERMACHER, Landw. Vers.stat., *90*, 415 (1917). — Cholin: DALE, Journ. Pharm. and exp. Ther., *6*, 147. — Glycerinwirkung: BEHREND, Arch. f. Protistenk., *36*, 174 (1916). — Galactose: KNUDSON, Ann. Missouri Bot. Gard., *2*, 659 (1915). — Aminosäuren: THORNTON u. SMITH, Proc. Roy. Soc. B, *88*, 151 (1914). SCHREINER u. SKINNER, Bot. Gaz., *59*, 445 (1916). Eiereiweiß: KOSSOWICZ, Tierärztl. Monatssch. Wien, *3*, 390 (1916). — Enzyme: BOKORNY, Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg., *53*, 2571 (1913). STRUJEW, Schweiz. Wochsch. Chem. Pharm., *50*, 433 (1912). OOSTHUIZEN u. SHEDD, Journ. Biol. Chem., *16*, 439 (1914). — Humuskörper: KAYSER, Compt. rend., *152*, 1871 (1914). HASELHOFF, Landw. Jahrb., *47*, 345 (1915). Torfwasser: RIGG, Bot. Gaz., *55*, 314 (1913); Ebenda, *61*, 408 (1916). — Teeröldämpfe: EWERT, Ztsch. Pfl.krankh., *24*, 257 (1914); Landw. Jahrb., *50*, 695 (1917).

p. 204. Phenole: SIEBURG, Biochem. Ztsch., *53*, 259 (1913). COOPER, Biochem. Journ., *7*, 175 (1913). WEHMER, Apoth.-Ztg. (1913), Nr. 98. ZIKES, Allg. Ztsch. Bierbrau., *40*, Nr. 45 (1912). CIAMICIAN u. RAVENNA, Ann. Chim. (9), *4*, 5 (1915). STEENHAUER, Pharm. Weekbl., *53*, 680 (1916). UPSON u. POWELL, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 420 (1915). FREI, Ztsch. Infect. Haustier., *15*, 407 (1914). DITTHORN, Zentr. Bakt., I, *82*, 483 (1919). — Adrenalin: O. LOEW, Biochem. Ztsch., *85*, 295 (1918). STUTZER, Ztsch. Immun., *22*, I, 372 (1914). — Salicylaldehyd: SKINNER, Biochem. Bull., *3*, 390 (1914). Plant World, *18*, 162 (1915). Vanillin: Ebenda, p. 321. — Benzoesäure: LANG jun., Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 638 (1915). HELD, Arch. Hyg., *84*, 289 (1915). KAUFMANN, Ztsch. angew. Chem., *32*, 199 (1919); Zentr. Bakt., I, *83*, 581 u. 590 (1919). — Gerbstoffe: WEHMER, Mycol. Zentr., *1*, 138 u. 165 (1912); Ber. bot. Ges., *32*, 206 (1914). — Naphtalin: CACCIARI, Staz. Sper. Agr. Ital., *47*, 347 (1914). — Giftwirkung von Ninhydrin: O. LOEW, Biochem. Ztsch., *69*, 111 (1915). — Glucoside: SIGMUND, Biochem. Ztsch., *62*, 339 (1914). Saponine: VAN DER HAAR, Biochem. Ztsch., *76*, 350 (1916). — Ätherische Öle: KOCH, Zentr. Bakt., II, *41*, 545 (1914). CAVEL, Compt. rend., *166*, 827 (1918). Terpene: ISHIZAKA, Arch. exp. Pathol., *75*, 194 (1914). NEMEC u. STRANAK, Biochem. Ztsch., *104*, 200 (1920). — Toxische Harze: ZELLER, Ann. Missouri Bot. Gard., *4*, 93 (1917). — Primulagift: NESTLER, Umschau, 1914, p. 165. — Toxische Stoffwechselprodukte: Giftigkeit des Preßsaftes von Maiskeimlingen: DEZANI, Atti Accad. Sci. Torino, *49*, 425 (1914). Giftstoffe aus parasitischen Pilzen: PANTANELLI, Acc. Lincei, *22*, 116 u. 170 (1914). — BEDFORD u. PICKERING, Journ. Agr. Sci., *6*, 136 (1914). — Bacterien: EISLER, Zentr. Bakt., I, *81*, *196* (1918). Hefeextrakt: ABDERHALDEN u. KOEHLER, Pflüg. Arch., *176*, 209 (1919). Beziehung zum Altern: ZLATAROFF, Ztsch. allg. Physiol., *17*, 205 (1916). Bodengifte: TRUOG u. SYKORA, Intern. agr.techn. Rdsch., *8*, 987 (1917). — Angeblich giftige Wurzelsecretion: MOLLIARD, Bull. Soc. bot., *60*, 442 (1914); Intern. agr.techn. Rdsch., *7*, 216 (1916); Rev. géner.

Bot., *27*, 289 (1915). HIBBARD, Intern. agr.techn. Rdsch., *7*, 126. MERRILL, Ann. Missouri Bot. Gard., II, 459 u. 507 (1915). — Bedeutung der Lipoidlöslichkeit für die Giftwirkung: GÖSSL, Ztsch. physiol. Chem., *88*, 103 (1913).

p. 206. Teerfarbstoffe: SHIGA, Ztsch. Immun., I, *18*, 65 (1913). ZEISS, Arch. Hyg., *79*, 141 (1913). CHURCHMAN, Journ. Exp. Med., *17*, 373 (1913). BROWNING u. GILMOUR, Journ. Pathol. and Bact., *18*, 144 (1914). ISABOLINSKI u. SMOLYAN, Zentr. Bakt., I, *73*, 413 (1914). CHURCHMAN u. RUSSELL, Proc. Soc. Exp. Biol., *11*, 120 (1914). LINDEN, Münch. med. Wochsch., *61*, 586 (1914). CROSSLEY, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 2083 (1919).

p. 207. Photodynamische Wirkungen: JODLBAUER, Strahlenther., *2*, 1 (1913). JODLBAUER u. TAPPEINER, Ebenda, p. 84. JODLBAUER, Ebenda, *2*, 71 (1914). HAUSMANN, Ebenda, *3*, 112 (1913); Biochem. Ztsch., *67*, 309 (1914). JASDZEWSKI, Dissert. München 1913. GICKLHORN, Verh. Nat. Ges., 1913, II, *1*, 639: Anzeig. Wien. Akad., *9*, 140 (1914). Die am stärksten fluorescierenden Stoffe sind nicht auch physiologisch am stärksten wirksam: NEUBERG u. GALAMBOS, Biochem. Ztsch., *61*, 315 (1914). GICKLHORN, Sitz.ber. Wien. Akad., I, *123*, 1221 (1914). BURGE u. NEILL, Amer. Journ. Physiol., *38*, 399 (1915). FISCHER u. V. KEMNITZ, Ztsch. Physiol. Chem., *96*, 309. SUAREZ, Biochem Ztsch., *77*, 17 (1916). HAUSMANN, Ebenda, p. 268. SEIFERT u. BAMBERGER, Münch. med. Woch.sch., 1916, p. 527. FISCHER, Ztsch. physiol. Chem., *96*, 108 (1916). KÖGEL, Biochem. Ztsch., *89*, 204 (1918). HAUSMANN, Wien. klin. Woch.sch., *29*, 1262 (1916). PRAT, Biol. Listy, *6*, 163 (1918). METZNER, Biochem. Ztsch., *101*, 33 (1919). RUSZNYAK, Wien. klin. Woch.sch., *33*, 6 (1920). NOACK, Ztsch. f. Bot., *12*, 273 (1920).

p. 208. Alkaloide: Chinin: BICHNIEWICZ, Ztsch. allg. Physiol., *15*, 133 (1913). Antagonismen: TRAUBE u. ONODERA, Ztsch. physik.chem. Biol., *1*, 148 (1914). Kolloidzustand von Alkaloiden: TRAUBE u. ONODERA, Ebenda, p. 35. Bei der Wirkung von Laugen auf gleichzeitig anwesende Alkaloide ist wahrscheinlich Fällung im Spiel: BERCZELLER u. CSAKI, Biochem. Ztsch., *53*, 238 (1913). Wirkung von Alkaloiden auf Samenkeimung: SIGMUND, Ebenda, *62*, 299 (1914). Wirkung von Tabakrauch: KNIGHT u. KROCKER, Bot. Gaz., *55*, 338 (1913). — PICK u. WASICKY, Wien. klin. Woch.sch., *28*, 590 (1915). POHL, Ztsch. exp. Pathol. u. Ther., *17*, H. 3 (1915). MC CLENDON, Amer. Journ. Physiol., *31*, 131 (1912). MORGENROTH u. TUGENDREICH, Biochem. Ztsch., *79*, 257 (1917). SCHAEFFER, Biochem. Ztsch., *83*, 269 (1917). BIELING, Ebenda, *85*, 188 (1917). MORGENROTH u. TUGENDREICH, Berlin. klin. Woch.sch., *53*, 794 (1916). SCHAEFFER, Berlin. klin. Woch.sch., *53*, 1041 (1916). CIAMICIAN u. RAVENNA, Atti Accad. Lincei (5), *26*, I, 3 (1917). HALBERKANN, Biochem. Ztsch., *95*, 24 (1919). WALTERS u. KOCH, Journ. of Pharm., *10*, 73 (1917). BIBERFELD, Ergebn. d. Physiol., Jahrg. 17, p. 1 (1919). MACHT u. FISHER, Journ. of Pharm. and. exp. Ther., *10*, 95 (1919).

p. 210. Chemische Reizerfolge auf die Form der Pflanze. Bacterien: GILDEMEISTER, Arbeit. kaiserl. Gesundh.amt, *45*, 226 (1913). LASSEUR, Compt. rend. Soc. Biol., *74*, 496 (1914). HENRI, Compt. rend., *159*, 340 (1914). BALSER, Dissert. Gießen 1914. COUPIN, Compt. rend., *160*, 608 (1915). MUTTO u. POLLACCI, Atti Accad. Lincei (5), *26*, I, 498 (1917). — Aspergillus: SAUTON, Ann. Inst. Pasteur, *27*, 328 (1913); Compt. rend. Soc. Biol., *74*, 263 (1913); Ebenda, p. 38. KIESEL, Ann. Inst. Pasteur, *27*, 481 (1913). SCHRAMM, Mycol. Zentr., *5*, 20 (1914). BOAS, Ber. bot. Ges., *37*, 57 (1919). — Penicillium: BOAS, Zentr. Bakt., II, *44*, 695 (1916).; Mycol. Zentr., *5*, 73 (1914). Mucor in Paraffinöl: ČELAKOVSKY, Sitz.ber. Böhm. Ges. d. Wiss., *8*, 1 (1912). Hefen: WILL. Zentr. Bakt., II, *44*, 225 (1915). Cyathus: LEININGER, Ber. bot. Ges., *33*, 288 (1915). Xylaria: BRONSART, Zentr. Bakt., II, *49*, 51 (1919).

p. 216. Farnprothallien: NAGAI, Journ. Coll. Agr. Univ. Tokyo, *6*, 121 (1915). Gewebswucherungen durch Paraffin: SCHILLING, Jahrb. wiss. Bot., *55*, 177 (1915). Einführung von Giften in den Embryosack: MC DOUGAL, Proc. Soc. Exp. Biol., *12*, 1 (1914). Keimung: HERTWIG, Sitz.ber. Berlin. Akad. 1913, p. 564. Austreiben der Kartoffel: NICKLISCH, Dissert. Erlangen 1912. Einwirkung von Kohlensäure schränkt stark ein. Periodizitätsfrage: KLEBS, Sitz.ber. Heidelberg Akad., 1913, 5. Abh. Tiereier: WERBER, Anat. Record, *9*, 135 (1915). CHILD, Amer. Journ. Physiol., *37*, 203 (1915). — Quellung und Formbildung: SPEK, Kolloidchem. Beih., *9*, 259 (1918). Nach W. MAGNUS, Die Entstehung der Pflanzengallen, verursacht durch Hymenopteren, Jena 1914, kommt bei der Gallbildung der Verwundungsreiz als wichtigstes Agens in Betracht, nur nebenbei nicht leicht diffusible Giftstoffe. Hyperplasien experimentell erzeugt durch Natriumglykocholat-Injektion: PETRI, Accad. Lincei, *22*, 509 (1914). MAGNUS, Naturf. Vers. Wien. 1913, II, *1*, 622, (1914). Bacterielle Pflanzentumoren: FRIEDEMANN, BENDIX, HASSEL u. MAGNUS, Ztsch. Hyg., *80*, 114 (1915). MAGNUS, Gartenflora. *64*, 66 (1915). FRIEDEMANN u. MAGNUS, Ber. bot. Ges., 33, 96 (1915). MAGNUS, Sitz.ber. Ver. naturf. Freunde, Berlin 1915, Nr. 7, p. 263. — Pflanzliche Hormone: ARMSTRONG, Ann. of Bot., *25*, 212 (1911). — Blütenbildende Stoffe bei Sempervivum: MEZ u. MATHISSIG, Beitr. Biol. d. Pfl., *12*, 214 (1914). MAGNUS,

Naturwiss., *8*, 383 (1920). STROHL, Vierteljsch. Nat.Ges. Zürich, *64*, H. 3/4, 1919. — Innere Secretion: ZOLLER, Biol. Zentr., *37*, 315. BIEDL, Innere Secretion, 3. Aufl., Wien 1916. Secretine und Vitamine: BICKEL, Berlin. klin. Woch.sch., *54*, 552 (1917). EISENHARDT, Ebenda, p. 553. BICKEL, Ebenda, p. 74. KLIGLER, Journ. Exp. Med., *30*, 31 (1919). Auximone: BOTTOMLEY, Proc. Roy. Soc. B, *89*, 102 u. 481 (1917). MOCKERIDGE, Ebenda, p. 508. DRUMMOND, Biochem. Journ., *11*, 255 (1917). PACINI u. RUSSELL, Journ. Biol. Chem., *34*, 43 (1918). AGULHON u. LEGROUX, Compt. rend., *167*, 597 (1918). KURONO, Journ. Coll. Agr. Imp. Univ. Tokyo, *5*, 305 (1915).

p. 218. Chemische Reizerfolge beim Befruchtungsvorgang. Experimentelle Parthenogenesis: Y. DELAGE, Verh. intern. Kongr. Zoologie Graz 1910. Jena 1912, p. 100. LOEB, Artificial Parthogenesis and Fertilisation, Chicago 1913. ROBERTSON, Arch. Entwickl., *35*, 522 (1913). LOEB u. WASTENEYS, Journ. Biol. Chem., *14*, 355 (1913). HEILBRUNN, Biol. Bull., *24*, 343 (1913). OVERTON, Science, *27*, 841 (1913). LOEB, Arch. Entwickl., *38*, 277 (1914); Ebenda, p. 409. LILLIE, Journ. Exp. Zool., *16*, 591 (1914). DEWITZ, Biol. Zentr., *37*, 498. POPOFF, Ebenda, *36*, 175 (1916). DUSTIN, Compt. rend. 1915, p. 12. WASTENEYS, Journ. Biol. Chem., *24*, 281 (1916). MC CLENDON, Amer. Journ. Physiol., *38*, 163 u. 173 (1915). LILLIE, Ebenda, *40*, 249 (1916). HERLANT, Compt. rend. Soc. Biol., *83*, 188 (1920). — Radiumeinfluß: HERTWIG, Arch. mikr. Anat., *83*, 267 (1913). OPPERMANN, Ebenda, p. 140 u. 307. HAECKER u. LEBEDINSKY, Münch. med. Woch. 1914, p. 7. PACKARD, Journ. Exp. Zool., *16*, 85 (1914). HALBAN, Zentr. Gynäkol., *38*, 466 (1914). — Ferner: LILLIE, Journ. Exp. Zool., *14*, 515 (1913). MC CLENDON, Ztsch. phys. Biol., *1*, 28 (1914). LILLIE, Journ. Exp. Zool., *16*, 524 (1914). LOEWY, Pflüg. Arch., *159*, 1 (1914). FUCHS, Arch. Entwickl., *40*, 206 (1914). LOEBE, Ebenda, p. 310 u. 322. — Autoparthenogenesis: GLASER, Bull. Marine Biol. Labor. Woods Hole, *26*, 386 (1914). Bedingungen des Eintrittes der Spermatozoen: LOEB, Amer. Naturalist, *49*, 257 (1915); Science, *40*, Nr. 1026 (1914). LOEB, Journ. Exp. Zool., *17*, 123 (1914). — Oberflächenaktive Stoffe und Befruchtung: TRAUBE, Ztsch. Sexualwiss., *4*, H. 9, 1917.

p. 222. Chemische Reizerfolge in Form von Reaktionsbewegungen. Aerotropes Wachstum von Bacterien: JOHNSON, Ann. of Bact., *24*, 949 (1912). Ioneneinflüsse auf Ciliarbewegung: TICHOMIROFF, Compt. rend. Soc. Biol., *76*, 693 (1914). — Chemotaxis von Paramaecium: GALLIANO, Ztsch. allg. Physiol., *16*, 359 (1914). — Beeinflussung des Geotropismus von Arenicola-Larven durch chemische Einflüsse: KANDA, Amer. Journ. Physiol. — Chemotropismus von Wurzeln: PORODKO, Ber. bot. Ges., *32*, 162 (1914). — Chemotropismus der Blatthaare von Salvinia: ANDREWS u. ELLIS, Bull. Torrey Bot. Club, *40*, 441 (1913). — Chemotaxis von Oscillaria: FECHNER, Ztsch. Bot., *7*, 289 (1915). Laubmoosspermatozoiden: ÅKERMAN, Bot. Notis. 1915, p. 205. Übersicht: PRINGSHEIM, Naturw. Umschau, Nr. 5/6; Beilage d. Chem.-Ztg. 1916, Nr. 66. Bacterien und Aminosäuren: PRINGSHEIM, Ztsch. physiol. Chem., *97*, 176 (1916). Pollen-Chemotropismus: TOKUGAWA, Journ. Coll. Sci. Univ. Tokyo, *35* (1914). Chemotropismus bei Rhizopus nigricans: GRAVES, Bot. Gat., *67*, 337 (1916). Colpoden: KOEHLER, Ztsch. allg. Physiol., *17*, 287. Ionenwirkung auf Ciliarbewegung: GRAY, Proc. Cambridge Phil. Soc., *19*, 313 (1920). — Auf taktische Bewegungen von Chlamydomonas: SPRUIT, Dissert. Utrecht 1919.

p. 234. Chemische Anpassungs- und Vererbungserscheinungen. Zur Frage der Mutationen bei Bacterien: MÜLLER, Ztsch. indukt. Abstammungslehre, *8*, 305 (1912). BEIJERINCK, Folia microbiol., *1*, 1 (1912). CSERNEL, Zentr. Bakt., I, *68*, 145 (1913). REVIS, Ebenda, II, *39*, H. 15 (1913). GROTE, Ebenda, I, *70*, 15 (1913). TÖNIESSEN, Ebenda, *69*, 391 (1913). ROSENOW, Ebenda, *73*, 284 (1914). BERNHARDT, Ztsch. Hyg., *79*, 179. RAHN, Biochem. Ztsch., *74*, 243 (1916). — Mycoderma: PEROTTI, Accad. Lincei (5), *23*, II, 423 (1914). — Schimmelpilze: SCHOUTEN, Zentr. Bakt., *38*, 647 (1913). SCHIEMANN, Ztsch. ind. Abst.Lehre, *8*, 1 (1912). WEHMER, Mycol. Zentr., *2*, 195 (1913). SCHOUTEN, Fol. microbiol., *3*, H. 2 (1915). HAENICKE, Ztsch. Bot., *8*, p. 225. — Variation bezüglich Fermente: HENRI, Compt. rend., *159*, 340 u. 413 (1914). KOOPMAN, Ztsch. physik.chem. Biol., *2*, 266 (1915). DISTASO, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 427 (1919). — Variation und N-Gehalt: ANDRLIK u. URBAN, Ztsch. Zuckerind. Böhm., *39*, 235 (1915). KIESSLING, Ztsch. Pfl.Züchtg., *3*, 81 (1915). — Variation und Fette: IWANOW, Beih. Bot. Zentr., *32*, I, 66 (1914). — Individuelle Variation in physiologischen Reaktionen: PAAL, Math. u. naturwiss. Ber. aus Ungarn, *30*, 152 (1914). TRÖNDLE, Ber. Naturf.Ges. Freiburg i. Br., 21, 21. Juli 1914. — Erblichkeit von wachsartigen Maisendosperm: COLLINS u. KEMPTON, Rapp. Confér. internat. Genève. Paris 1913, p. 347. Alkaloidgehalt von Atropa: SIEVERS, Journ. Agr. Res., *1*, 129 (1914). Blütenfarben: WHELDALE u. BASSETT, Biochem. Journ., *8*, 204 (1914); Proc. Roy. Soc. B, *595*, 300 (1914); Journ. of Genetics, *4*, 109 (1914). Vitis: RASMUSON, Zentr. Bakt., II, *43*, 671 (1915). Sordago-Blattkrankheit bei Mirabilis: CORRENS, Jahrb. wiss. Bot., *56*, 585 (1915). — Variation in der chemischen Zusammensetzung der Zuckerrübe: ANDRLIK u. URBAN,

Ztsch. Zuckerind. Böhm., *38*, 339 (1917). Ernährung und fluktuierende Variation: Bruyker, Handl. XV. Vlamsch. Nat. en Geneesk. Congr., *14*, 203 (1910), 1911, p. 81. — Chemische Unterschiede zwischen frühen Entwicklungsstadien: Fischel, Arch. Entwickl., *41*, 312 (1915). — Phytochemie und Systematik: Hallier, 11. Congr. intern. Pharm., La Haye 1913. Thoms, Jahresber. Ver. angew. Bot., *11*, 19 (1914); Arb. Pharm. Inst. Berlin, *11*, 203 (1914).

p. 246. Lies an Stelle von $\underset{CO}{\underset{\cdot}{CH_3}}$ richtig: $\underset{CO}{\underset{\cdot}{CH_2OH}}$. Übersicht über die Zuckerchemie: Armstrong, Die einfachen Zuckerarten und die Glucoside, deutsch von Unna, Berlin 1913. G. Zemplén, in Abderhaldens Biochem Handlexikon, *8*, 1 (1914). J. E. Mackenzie, The Sugars and Their Simple Derivatives, London 1913. B. Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, 3. Aufl., Leipzig 1914. — Acrose: Schmitz, Ber. chem. Ges., *46*, 2327 (1913). — Glycerinaldehyd: Witzemann, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 1908 (1914); Ebenda, p. 2223. Wohl u. Momber, Ber. chem. Ges., *47*, 3346 (1914). Abderhalden u. Eichwald, Ebenda, *48*, 113 (1915), bezüglich Glycerinsäure. Neuberg, Ztsch. Ver. dtsch. Zuckerind. 1915, p. 679. Wohl u. Momber, Ber. chem. Ges., *50*, 455 (1917). — Dioxyaceton: Neuberg, Ztsch. Ver. dtsch. Zuckerind., 1915, p. 607. — Bedeutung der C-Sechser-Kette: Fincke, Ztsch. Unt. Nahr., *28*, 1 (1914). — Formaldehydbildung bei oxydativem Zuckerabbau: Salkowski, Biochem. Ztsch., *67*, 349 (1914). — Aus Acetobromglucose entsteht bei Ersatz des Halogens durch H ein neuer Körper $C_{12}H_{16}O_7$, das Triacetylderivat des Glucals; wahrscheinlich ist das Glucal durch die Formel

$$
\begin{array}{l}
\qquad\quad H_2C\text{——}CHOH \\
\qquad\qquad\ \cdot \qquad\quad \cdot \\
HO\cdot H_2C\cdot HC \qquad C:CHOH \\
\qquad\qquad\quad \diagdown\ \diagup \\
\qquad\qquad\quad\ \ O
\end{array}
$$

wiederzugeben. Dessen Reduktionsprodukt ist das Hydroglucal:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\quad H_2C\text{——}CHOH \\
\qquad\qquad\ \cdot \\
HO\cdot H_2C\cdot HC \qquad CH\cdot CH_2OH \\
\qquad\qquad\quad \diagdown\ \diagup \\
\qquad\qquad\quad\ \ O
\end{array}
$$

E. Fischer, Ber. chem. Ges., *47*, 196 (1914).

Über das analoge Lactal und Hydrolactal: E. Fischer u. Curme jun., Ebenda, p. 2047. Cellobial: Fischer u. Fodor, Ebenda, p. 2057. Glucal ist nicht spaltbar durch Hefe und Bact. coli: Balcar, Journ. Biol. Chem., *26*, 163 (1916). Über Glucal noch E. Fischer, Bergmann u. Schotte, Ber. chem. Ges., *53*, 509 (1920). — Phosphorsäureester: H. u. Beth Euler, Ztsch. physiol. Chem., *92*, 292 (1914). — Heptosen: Geo. Peirce, Biochem. Bull., *3*, 85 (1913). Rupp u. Hölzle, Arch. Pharm., *251*, 553 (1913).

p. 253. Konfiguration der α- und β-Glucose: Böeseken, Ber. chem. Ges., *46*, 2612 (1913). Stabilität der α-Glucose: Euler u. Hedelius, Biochem. Ztsch., *107*, 150 (1920). β-Glucose: Darstellung: Mangam u. Acree, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 965 (1917). Hudson u. Yanovsky, Ebenda, p. 1013. Hudson u. Dale, Ebenda, p. 320. Armstrong u. Hilditch, Journ. Chem. Soc., *115*, 1410 (1919). Über eine neue Form, die γ-Glucose vgl. Irvine, Journ. Chem. Soc., *107*, 524 (1915). — Polarisation: Worley, Proc. Roy. Soc., *88*, A, 439 (1913). Armstrong u. Walker, Ebenda, p. 388. Waterman, Chem. Weekbl., *10*, 739 (1913). Neuberg, Biochem. Ztsch., *67*, 102 (1914). Armstrong u. Walker, Proc. Roy. Soc. *90*, A, 375 (1914). Mutarotation: Nelson u. Beegle, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 559 (1919). Murschhauser, Biochem. Ztsch., *104*, 214 (1920); Ebenda, *106*, 23 (1920).

p. 254. Adsorption: Rona u. Toth, Biochem. Ztsch., *64*, 288 (1914). Morton, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 1832 (1914). — Dissociationskonstante: Michaelis, Ber. chem. Ges., *46*, 3683 (1913); Biochem. Ztsch., *65*, 360 (1914). — Photolyse: Berthelot u. Gaudechon, Compt. rend., *156*, 707 (1913). Ranc, Biochem. Ztsch., *64*, 257 (1914); Bull. Soc. Chim. Biol., *1*, 26 (1914); Journ. de Physiol., *16*, 372 (1914). — Caramel: Cunningham u. Dorée, Journ. Chem. Soc., *111*, 589 (1917). — Oxydation in alkalischer Lösung: Glattfeld, Amer. Chem. Journ., *50*, 135 (1913). Nef, Lieb. Ann., *403*, 204 (1914). Alkaliabbau: Powell, Journ. Chem. Soc., *107*, 1335 (1915). Hemmung durch Aminosäuren: Waterman, Chem. Weekbl., *14*, 119 (1917). — Gluconsäure und ihre Isomeren: Hedenburg, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 345 (1915). Levene Journ. Biol. Chem., *23*, 145. Rupp u. Hölzle, Arch. Pharm., *253*, 404 (1915). Volpert, Ztsch. Ver. dtsch. Zuckerind., 1916, p. 673. Hudson, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 462 (1917). Levene u. Meyer, Journ. Biol. Chem., *26*, 355 (1916); *31*, 623. la Forge, Journ. Biol. Chem., *36*, 347 (1918). Herzfeld u. Lenart, Ztsch. Ver. dtsch. Zuckerind. 1919,

p. 122. INGVALDSEN u. BAUMAN, Journ. Biol. Chem., *41*, 147 (1920). — Oxydation mit Kaliumpersulfat: WOOD u. WALKER, Journ. Chem. Soc., *105*, 135 (1913). — Einwirkung von Erdalkalien: SCHWEIZER, Chem. Zentr. 1913, II, p. 1791. — Übergang in Lävulose: MURSCHHAUSER, Biochem. Ztsch., *97*, 97 (1919); Ebenda, *101*, p. 74. — Explosion von Zuckerstaub: BEYERSDORFER, Zentr. f. Zuckerind., *28*, 332 (1920). — Methylglyoxalbildung in sodaalkalischer Lösung: NEUBERG u. OERTEL, Biochem. Ztsch., *55*, 495 (1913). FERNBACH u. SCHOEN, Compt. rend., *158*, 976 (1914). Bildung von Imidazol-4-Carbonsäure: WINDAUS u. ULLRICH, Ztsch. physiol. Chem., *90*, 366 (1914). — Spaltung racemischer Zuckerarten mit optisch-aktivem Amylmercaptan: VOTOCEK u. VESELY, Ber. chem. Ges., *47*, 1515 (1914). — Säureeinwirkung: HARRISON, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 586 (1914). — Chemische Bindung von HCl durch Kohlenhydrate: PANZER, Ztsch. physiol. Chem., *94*, 10 (1915). Acylderivate: E. FISCHER u. OETKER, Ber. chem. Ges., *46*, 4029 (1913). — Glucuronsäure: als Spaltungsprodukt eines Saponoids der Zuckerrübe: KOBERT, Ztsch. Ver. dtsch. Zuckerind. 1914, p. 381. Gepaarte Glucuronsäuren: SERA, Ztsch. physiol. Chem., *88*, 460 (1913); *90*, 258 (1914); *92*, 261 (1914). Die normale Kaninchenleber zerstört Glucuronsäure nicht: BIBERFELD, Biochem. Ztsch., *65*, 479 (1914). Nachweis: SCHEWKET, Ebenda, *55*, 4 (1913). VAN DER HAAR, Ebenda, *88*, 205 (1918). SUAREZ, Chem.-Ztg., *41*, 87 (1917). — Glucosemonoaceton: IRVINE u. MACDONALD, Journ. Chem. Soc., *107*, 1701 (1915). MACDONALD, Ebenda, *103*, 1896 (1913).

p. 259. Bildung von Oxymethylfurfurol: CUNNINGHAM u. DORÉE, Biochem. Journ., *8*, 438 (1914). MIDDENDORP, Dissert. Leyden 1917. — Komplexmetallverbindungen: QUARTAROLI, Gazz. chim. ital., *44*, I, 418 (1914). Fehlings Lösung: MARGOSCHES, Biochem. Ztsch., *70*, 252 (1915). BERCZELLER, Ebenda, *93*, 230 (1919). — Nachweis kleiner Mengen Glucose durch die Formaldehydbildung bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung: SALKOWSKI, Ztsch. physiol. Chem., *93*, 432 (1915). Probe von FOLIN: Journ. Biol. Chem., *22*, 327. Relative Empfindlichkeit der Zuckerproben: EWE, Amer. Journ. Pharm., *91*, 717 (1919). Überführung in Methylglucosid: BOURQUELOT n. BRIDEL, Compt. rend., *170*, 631 (1920). — NYLANDERS Probe: RABE, Apoth.-Ztg., *29*, 554 (1914). MENDE, Münch. med. Woch.sch., *61*, 1120 (1914). Probe mit Diphenylamin-HCl: RASMUSSEN, Ber. pharm. Ges., *23*, 379 (1913). LEGALsche Probe: CAMBI, Accad. Lincei (5), *22*, I, 376 (1913). Mikrochemie: MOLISCH, Mikrochemie der Pflanze, Jena 1913, p. 117. — Zuckerbestimmung: SONNTAG, Biochem. Ztsch., *53*, 501 (1913). CARLETTI, Boll. chim. farm., *52*, 747 (1913). PELLET, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *31*, 183 (1913). WOKER u. BELENCKI, Pflüg. Arch., *155*, 45 (1913). FELLENBERG, Mitteil. Lebensmitt. Unt., *4*, 369 (1913). DEHN u. HARTMAN, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 403 (1914). BORELLI, Giorn. Accad. Med. Torino 1913, p. 250. PELLET, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *31*, 183 (1913). LEWIS u. BENEDICT, Proc. Soc. Exp. Biol., *11*, 57 (1914). COLE, Biochem. Journ., *8*, 134 (1914). KLUYVER, Dissert. Delft 1914. BLAND u. LLOYD, Journ. Soc. Chem. Ind., *33*, 948 (1914). DAVIS u. DISH, Journ. Agr. Sci., *5*, 437 (1914). SCHOORL, Chem. Weekbl., *12*, 481 (1915). PRITZKER, Ztsch. Unt. Nahr., *29*, 437 (1915). SCALES, Journ. Biol. Chem., *23*, 81 (1915). RUOSS, Ztsch. analyt. Chem., *55*, 1 (1915). VAN MELKEBEKE, Chem. Weekbl., *12*, 823 (1915). PELLET, Ann. Chim. analyt. appl., *20*, 123 (1915). LENK, Dtsch. med. Woch.sch., *43*, 43 (1917). WILLSTÄTTER u. SCHUDEL, Ber. chem. Ges., *51*, 780 (1918). K. WOLF, Ztsch. angew. Chem., *30*, 80 (1917). SCHOORL u. REGENBOGEN, Ztsch. anal. Chem., *56*, 191 (1917). BOUGAULT, Compt. rend., *164*, 1008 (1917); Journ. Pharm. Chim. (7), 16, 313 (1917). SCHOORL u. KOLTHOFF, Pharm. Weekbl., *55*, 344 (1918). LAST, Biochem. Ztsch., *93*, 66 (1919). COLIN u. LÉVIN, Bull. Soc. Chim. (4), *23*, 403 (1918). SCHOORL u. KOLTHOFF, Pharm. Weekbl., *54*, 949. HASKINS, Journ. Biol. Chem., *37*, 303 (1919). JUDD, Biochem. Journ., *14*, 255 (1920).

p. 261. Phenylhydrazinverbindungen. Mutarotation: LEVENE u. LA FORGE, Journ. Biol. Chem., *20*, 429 (1915). Diphenylmethan-Dimethyldihydrazin: J. V. BRAUN, Ber. chem. Ges., *50*, 43 (1917). Para-Tolylhydrazin: VAN DER HAAR, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *36*, 346 (1917); Ebenda, *37*, 108, über Ortho-Tolylhydrazin. Glucosazonreaktion: GARARD u. SHERMAN, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 955 (1918). Glucoson durch Gewebsenzyme nicht angreifbar: LEVENE u. MEYER, Journ. Biol. Chem., *22*, 337 (1915).

p. 264. d-Mannose: IRVINE u. HYND, Journ. Chem. Soc., *105*, 698 (1914). EKENSTEIN u. BLANKSMA, Chem. Weekbl., *11*, 902 (1914). HUDSON u. SAWYER, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 470 (1917).

p. 265. d-Galactose: VON BRAUN, Ber. chem. Ges., *49*, 1266 (1916). VAN DER HAAR, Biochem. Ztsch., *81*, 263 (1917); Chem. Weekbl., *13*, 1204. Schleimsäure: BEHREND, Ber. chem. Ges., *49*, 999 (1916); Lieb. Ann., *418*, 294 (1919).

p. 266. d-Fructose: MUSTER u. WOKER, Pflüg. Arch., *155*, 92 (1913). ISAAC, Ztsch. physiol. Chem., *89*, 78 (1914). PINOFF u. GUDE, Chem. Ztg., *38*, 625 (1914). Diphenylaminreaktion: RADLBERGER, Österr.-Ung. Ztsch. Zuckerind., *44*, 261 (1915).

— Ferner: Loewe, Proc. Soc. Exp. Biol., *13*, p. 71. Kolthoff, Chem. Weekbl., *13*, 887 (1916). Wilson u. Atkins, Biochem. Journ., *10*, 137 (1916). Thiobarbitursäure als Reagens auf Ketohexosen: Plaisance, Journ. Biol. Chem., *29*, 207 (1917). — Herzfeld u. Lenart, Ztsch. Ver. dtsch. Zuckerind. 1918, p. 227. Reaktion nach Seliwanoff: Weehuizen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *37*, 302 (1918); Pharm. Weekbl., *55*, 831 (1918). Trennung: Lucius, Ztsch. Unt. Nahr., *38*, 177 (1919).

p. 268. Pentosen. Kondensation mit Phloroglucin: Wenzel, Monatsh. Chem., *34*, 1915 (1913). Bestimmung: van Haarst u. Olivier, Chem. Weekbl., *11*, 918 (1914). d-Ribose: Ekenstein u. Blanksma, Ebenda, *10*, 664 (1913). l-Lyxose: Dieselben, Ebenda, *11*, 189 (1914). Arabinose: Votocek u. Vesely, Ztsch. Zuckerind. Böhm., *40*, 207. Kremann u. Klein, Sitz.ber. Wien. Akad., IIb, *125*, 607 (1916). Nef, Hedenburg u. Glattfeld, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 1638 (1917). Xylose: Dale, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 3745 (1915). Hudson u. Harding, Ebenda, *39*, 1038 (1917); Ebenda, *40*, 1601 (1918). Lyxose: Wherry, Ebenda, *40*, 1852 (1918). Clark, Journ. Biol. Chem., *31*, 605. Bestimmung: Dox u. Plaisance, Ebenda, *38*, 2156 (1916). Baker u. Hulton, The Analyst, *41*, 294 (1916).

p. 270. Methylpentosen: Windaus u. Ullrich, Ztsch. physiol. Chem., *92*, 276 (1914). Schaffer u. Arbenz, Mitteil. Lebensm.Unt., *5*, 161 (1914). Votoček u. Potměsil, Bull. Soc. Chim. (4), *15*, 634 (1914); Ber. chem. Ges., *48*, 658; Ebenda, *49*, 1185 (1916); Ebenda *50*, 35 (1917); Ztsch. Zuckerind. Böhm., *39*, 198 (1915); Ebenda, *41*, 2 (1916); Ebenda, *42*, 215 (1917); Ebenda, *43*, 572 (1919); Ebenda, p. 574. Die chinoide Natur des Maleinsäureanhydrids und das Furan: Pfeiffer u. Böttler, Ber. chem. Ges., *51*, 1819 (1918).

p. 272. Methyltetrose: Gilmour, Journ. Chem. Soc., *105*, 73 (1914). — Zuckeralkohole und Mannit: Irvine u. Paterson, Journ. Chem. Soc., *105*, 898 u. 915 (1914). Smit, Ztsch. angew. Chem., *53*, 473 (1914); Chem. Weekbl., *10*, 894 (1913). Tunmann, Apoth.-Ztg., *27*, 99 (1912). Ageno u. Valla, Gazz. Chim., ital., *43*, II, 163 (1913). Busolt, Journ. f. Landwirtsch., *61*, 153 (1913). Grün, Sitz.ber. Wien. Akad., IIb, *125*, 17 (1916). Windaus u. Tomich, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1917, p. 462. Votoček u. Krauz, Ztsch. Zuckerind. Böhm., *43*, 577 (1919). Ehrlich, Biochem. Ztsch., *103*, 312 (1920). Braham, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 1707 (1919). Fucit: Votoček u. Potměsil, Ber. chem. Ges., *46*, 3653 (1913).

p. 275. Heptite und Heptosen: Peirce, Journ. Biol. Chem., *23*, 327 (1915). d-Mannoketoheptose aus der Frucht von Persea gratissima: la Force, Ebenda, *28*, 511 (1917). Wright, Ebenda, p. 523. — Eine weitere, neue Ketoheptose ist die Sedoheptose aus Sedum spectabile: la Forge u. Hudson, Ebenda, *30*, 61 (1917). Heptosen aus Gulose: la Forge, Ebenda, *41*, 251 (1920). — Verbindungen der Zuckerarten. Übersicht: Armstrong, Die einfachen Zuckerarten und die Glucoside, deutsch von Unna, Berlin 1913. Liebermann, Handwörterbuch d. Naturwiss., *5*, 96 (1913). Zemplen, Abderhaldens Handbuch d. biochem. Arb.meth., *7*, 732 (1913). Bourquelot, Journ. Pharm. Chim. (7), *10*, 361 u. 393 (1914); Ebenda, *14*, 225 (1916). — Ammoniakderivate: Glucosaminsäure: Pringsheim u. Ruschmann, Ber. chem. Ges., *48*, 680 (1915). Lyxohexosaminsäure: Levene u. la Forge, Journ. Biol. Chem., *22*, 331 u. *21*, 345 (1915). Xylohexosaminsäure: Levene, Ebenda, *21*, 351. Glucosamine: Levene, Ebenda, *24*, 59 u. 55. (1916). Ross, Biochem. Journ., *9*, 313 (1915). Ferner Levene, Journ. Biol. Chem., *26*, 155 u. 367 (1916). Clementi, Arch. Farm. sper., *25*, 225 (1918). — Chondrosamin ist Lyxohexosamin: Levene, Journ. Biol. Chem., *31*, 609. — Synthesen: Levene, Ebenda, *36*, 73 (1918); Ebenda, p. 89. — Über die dunkelgefärbten Körper, die sich bei höherer Temperatur aus Zucker bei Gegenwart von Wasser und Ammoniak bilden: Zikes, Allg. Ztsch. Bierbrau, *43*, Nr. 9 (1915).

p. 277. Ester der Zuckerarten. Struktur der beiden Methylglucoside und ein drittes Methylglucosid: Em. Fischer, Ber. chem. Ges., *47*, 1980 (1914). Über γ-Glucose und γ-Glucoside: Irvine, Fyve u. Hogg, Journ. Chem. Soc., *107*, 524 (1915). γ-Form der Fructose: Irvine u. Robertson, Ebenda, *109*, 1305 (1916). Mary Cunningham, Ebenda, *113*, 604 (1918). Einfluß höherer Glucosidmengen und des gebildeten Glucosides auf den Fortgang der synthetischen Enzymreaktion: Bourquelot u. Verdon, Compt. rend., *156*, 1638 (1913). — Synthesen von Glucosiden der α-Reihe mittels Enzym (Macerationssaft aus untergäriger Hefe): Bourquelot, Journ. Chim. Pharm. (7), *8*, 337 (1913). Bourquelot, Hérissey u. Bridel, Compt. rend., *156*, 1493 (1913). Bourquelot u. Bridel, Ebenda, *157*, 405 u. 1024 (1913); Journ. Chim. Pharm. (7), *8*, 489 u. 547. Aubry, Ebenda, *9*, 19 (1914). Bourquelot u. Aubry, Ebenda, p. 62; Compt. rend., *158*, p. 70. Hérissey u. Aubry, Ebenda, p. 204 (1914); Compt. rend. Soc. Biol., *76*, p. 425; Journ. Pharm. Chim., *9*, p. 225, 321 u. 327. Bourquelot u. Bridel, Compt. rend., *158*, 1219 u. 1211; Journ. Pharm. Chim., *9*, 514 (1914). Aubry, Ebenda, *10*, 202 (1914); Compt. rend., *161*, 184 (1915). Bourquelot, Ann. Chim. (9),

3, 287 (1915); Compt. rend., *161*, p. 364; Journ. Pharm. Chim. (7), *12*, 182 (1915); Ebenda, p. 283; Ebenda, p. 15; Ebenda, *14*, 193 (1916). AUBRY, Ebenda, p. 289. — Synthesen von Glucosiden der β-Reihe mit Hilfe von Emulsin: BOURQUELOT. Bull. Soc. Chim., (4), *13*, 1 (1913); Compt. rend., *156*, 1638 u. 1790 (1913); Journ. Pharm. Chim. (7), *7*, 575 und *8*, 108 u. 109 (1913); Archiv. di Farm., *2*, 5 (1913); Compt. rend. Soc. Biol., *72*, 10 (1912); Compt. rend., *155*, 437 (1912); Ebenda, p. 1552; Ebenda, *156*, 827 (1913); Ann. de Chim. et Phys. (8), *28*, 145 (1913). BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Journ. Pharm. Chim. (7), *8*, 49 (1913); Compt. rend., *156*, 1790 (1913). BOURQUELOT u. BRIDEL, Ebenda, *157*, 72 (1913); Journ. Chim. Pharm., *8*, 204 (1913). COIRRE, Ebenda, p. 553 (1913). BOURQUELOT u. BRIDEL, Compt. rend., *158*, 898 (1914). BOURQUELOT u. LUDWIG, Ebenda, p. 1037; Journ. Pharm. Chim., *9*, 441 (1914). BOURQUELOT u. BRIDEL, Ebenda, p. 383. BOURQUELOT u. LUDWIG, Compt. rend., *159*, 213 u. *158*, 1377 (1914). BOURQUELOT u. MOUGNE, Journ. Pharm. Chim., *10*, 157 (1914). BOURQUELOT, BRIDEL u. AUBRY, Compt. rend., *160*, 214 (1915); Ebenda, p. 571 u. 674. BOURQUELOT u. AUBRY, Ebenda, *161*, 463 (1915). HUDSON u. BRAUNS, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 1216 (1916). MOUGNE, Journ. Pharm. Chim., *15*, 339 u. 345 (1917). STEELE, Journ. Chem. Soc., *113*, 257 (1918). — RITTHAUSENS Galaktit ist nach EM. FISCHER, Ber. chem. Ges., *47*, 456 (1914), identisch mit α-Äthylgalactosid, das während der Präparation entstanden ist. — Enzymatisches Gleichgewicht bei Glucosidbildung: BOURQUELOT u. BRIDEL, Compt. rend., *158*, 206 u. 370 (1914); Journ. Pharm. Chim., *9*, 104 (1914); Ebenda, p. 155 u. 230. — Synthesen mit Acetohalogenglucose: RYAN, Proc. Dublin Soc., *9*, 508 (1901). Xyloside: RYAN u. EBRILL, Ebenda, *11*, 247 (1908). Arabinoside: RYAN u. EBRILL, Proc. Irish Roy. Acad. B, *24*, 379 (1903). — Partiell methylierte Glucosen: IRVINE u. SCOTT. Journ. Chem. Soc., *103*, 564 u. 575 (1913). IRVINE u. HOGG, Ebenda, *105*, 1386 (1914). Methyldigalactosid: CUNNINGHAM, Ebenda, *113*, 596 (1918). — Alkylierte Zucker: HAWORTH, Journ. Chem. Soc., *107*, 8 (1915). BOURQUELOT, Ann. Chim. Phys. (9), *4*, 310 (1915); Ebenda, *7*, 153 (1917); Compt. rend., *165*, 728 (1917); Journ. Pharm. Chim., *16*, 353; Compt. rend, *168*, 253 u. 323 (1919); Journ. Pharm. Chim., *19*, 169 u. 329. EM. FISCHER, Ztsch. physiol. Chem., *108*, 3 (1919). — Glycerylglucoside: BOURQUELOT, Compt. rend., *160*, 823 (1915); Ebenda, *161*, 41 (1915); Journ. Pharm. Chim., *12*, 33 u. 157 (1915); Compt. rend., *164*, 831 (1917). — Acetylderivate: HUDSON u. DALE, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 1270, 1276, 1264, 1280, 1283 (1915); Ebenda 1591, 2748 u. 2736; Ebenda, *38*, 1575, 1867 (1916). DALE, Ebenda, p. 2187. HUDSON, Ebenda, p. 1223. JAEGER, Akad. Amsterdam, *26*, 187 (1917). HUDSON u. DALE, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 992 u. 997 (1918). — Darstellung der Acetobromglucose: FISCHER, Ber. chem. Ges., *49*, 584 (1916). — Acylierung von Zuckern: FISCHER u. RUND, Ber. chem. Ges., *49*, 88 (1916). FISCHER u. BERGMANN, Ebenda, p. 289. NOTH, Naturwiss., *5*, 720 (1917). FISCHER u. NOTH, Ber. chem. Ges., *51*, 321 (1918); Sitz.ber. preuß. Akad. 1916, p. 1294. Hochmolekulare fettähnliche Acylglucoside: ODÉN, Arkiv f. Kemi, *6*, Nr. 18 (1917); Ebenda, Nr. 16; *7* (1919); Ebenda, *7*, Nr. 15 (1918). Vgl. auch ZEMPLEN u. LASZLO, Ber. chem. Ges., *48*, 915 (1915). — Succinimidglucosid: FISCHER, Ber. chem. Ges., *47*, 1377 (1914). — Phosphorsäureester von Glucosiden: FISCHER, Sitz.ber. Berlin. Akad. 1914, p. 905; Ber. chem. Ges., *47*, 3193 (1914). — Puringlucoside: FISCHER u. HELFERICH, Ebenda, p. 210. FISCHER u. FODOR, Ebenda, p. 1058. ARMSTRONG, WALKER u. WORLEY, Proc. Roy. Soc. A, *87*, 539 (1912). — Synthese von Phenolglucosiden: FISCHER u. MENDEL, Ber. chem. Ges., *49*, 2813 (1916). MAUTHNER, Journ. prakt. Chem., *91*, 174 (1915). BARGELLINI u. DE FAZI, Gazz. chim. ital., *45*, II, 10 (1915). KARRER, Ber. chem. Ges., *50*, 833 (1917). FISCHER u. BERGMANN, Ebenda, p. 711. BOURQUELOT u. AUBRY, Journ. Pharm. Chim., *13*, 273 (1916); Compt. rend., *162*, 610. KARRER, NÄGELI u. WEIDMANN, Helv. Chim. Act., *2*, 242 (1919); Ebenda, p. 425. MAUTHNER, Journ. prakt. Chem., *97*, 217 (1918). KARRER u. WEIDMANN, Helv. Chim. Act., *3*, 252 u. 258 (1920). Diarylderivate: PAAL, Ber. chem. Ges., *49*, 1683 (1916). Terpenalkoholglucoside: HÄMÄLÄINEN, Biochem. Ztsch., *52*, 409 u. *53*, 423 (1913); *61*, 1 (1914). — Aufsuchen natürlich vorkommender Glucoside mittels Fermenten: BOURQUELOT u. BRIDEL, Journ. Pharm. Chim., *10*, 14 u. 66 (1914). BOURQUELOT u. FICHTENHOLZ, Ebenda, *8*, 158 (1913). BRIDEL, Ebenda, *19*, 429; *29*, 14 (1919). — Thioglucose: SCHNEIDER, Ber. chem. Ges., *49*, 1638 (1916). Dithioglucose und schwefelhaltige Disaccharide: Ebenda, *52*, 2131 u. 2135 (1919). Thiotetrasaccharid: WREDE, Ztsch. physiol. Chem., *108*, 115 (1919). — Komplexe Borate: A. GRÜN, Sitz.ber. Wien. Akad., IIb, *125*, 171 (1916). — Formaldehydverbindungen: THOMS, Arb. pharm. Inst. Berlin, *11*, 210 (1914). Glucosemonoaceton: IRVINE u. MACDONALD, Journ. Chem. Soc., *107*, 1701 (1915). Lecithinverbindungen: SCOTT, Proc. Soc. Exp. Biol., *14*, p. 34. Alkylthioglucoside: SCHNEIDER, Ber. chem. Ges., *51*, 220 (1918). — Destillation von Glucosiden unter vermindertem Druck lieferte PICTET u. GOUDET, Helv. Chim. Act., *2*, 698 (1919), viel Lävoglucosan.

p. 283. Zusammengesetzte Zuckerarten. Methoden der Acetolyse: Born u. Nelson, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 1763 (1915). Verwendung von Enzymen und Heferassen zur Hydrolyse: Davis, Journ. Soc. Chem. Ind., *35*, 201 (1916).

p. 284. Disaccharide. — In Blättern und Zweigen der Leguminose Daviesia latifolia fanden Power u. Salway, Journ. Chem. Soc., *105*, 767 u. 1062 (1914), den Dibenzoylester eines aus Glucose u. Xylose bestehenden Disaccharids: $C_{25}H_{28}O_{12}$ + Aqu.

$$HO \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot \underbrace{CH \cdot [CH(OH)]_2 \cdot CH}_{O} \cdot O \cdot \underbrace{CH \cdot [CHOH]_2 \cdot CH}_{O} \cdot CH_2OH$$

F 147—148°, von sehr bitterem Geschmack. Tutin, Ebenda, *107*, 7 (1915), fand daneben noch Isodibenzoylglucoxylose. Auch die Primverose aus dem Primulaglucosid Primverin ist nach Goris u. Vischniac, Compt. rend., *169*, 871 u. 975 (1919), eine Glucoxylose. Rohrzucker: Darstellung aus pflanzlichen Objekten: Winterstein, Ztsch. physiol. Chem., *104*, 217 (1919). Löslichkeit: Orth, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *31*, 94 (1914). Caramelisierung: Cunningham u. Dorée, Ztsch. dtsch. Zuckerind., *58*, 1 (1918). Säureinversion: Lamble u. Mc Cullach Lewis, Journ. Chem. Soc., *107*, 233 (1915). Elektrolyse: W. Löb, Biochem. Ztsch., *69*, 36. Inversion: Radlberger u. Siegmund, Österr.-Ung. Ztsch. Zuckerind., *43*, 1. u. 3. H. (1914). Lippmann, Chem.-Ztg., *38*, 145 (1914). Burrows, Journ. Chem. Soc., *105*, 1260 (1914). Verhalten zu Kupferlösung: Maquenne, Compt. rend., *161*, 617 (1915). Konstitution: Haworth u. Law, Journ. Chem. Soc., *109*, 1314 (1916); Ebenda, *117*, 199 (1920). Nitrierung: Hoffman u. Hawse, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 235 (1919). Radiumwirkung: Fernau, Biochem. Ztsch., *102*, 246 (1920). Entflammung: Gaisser, Chem.-Ztg., *44*, 104 (1920). — Rohrzuckerbestimmung: Worley, Proc. Roy. Soc., A, *88*, 439 (1913). Pellet, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *31*, 205 (1913). Staněk, Ztsch. Zuckerind. Böhm., *38*, 289 u. 429 (1914). Saillard, Wehrung u. Ruby, Monit. Sci. (5), *4*, 232 (1914). Walker, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 216 (1915). Saillard, Compt. rend., *161*, 591 (1915). Bates u. Jackson, Journ. Wash. Ac. Sci., *6*, 25 (1916). Saillard, Monit. Sci. (5), *5*, 249 (1915). Maquenne, Compt. rend., *162*, 145 u. 207; *162*, 277 (1916). Pellet, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *33*, 29, 30, 33, 36, 37, 39, 89, 118, 120 (1915). Gillet, Ebenda, p. 21, 22, 97, 112. Davis, Ebenda, p. 95. Hudson, Ebenda, *32*, 207 (1915). Pellet, Ebenda, p. 219 u. 226. Colin, Ebenda, p. 229. Saillard, Compt. rend., *165*, 116 (1917). Walker, Journ. Ind. Eng. Chem., *9*, 490 (1917). Mary, Compt. rend., *167*, 644 (1918). Bruhns, Zentr. Zuckerind., *27*, 621 (1919).

p. 287. Trehalose in Selaginella lepidophylla: Anselmino u. Gilg, Ber. dtsch. pharm. Ges., *23*, 326 (1913). — Lactose: Rosemann, Ztsch. physiol. Chem., *89*, 133 (1914). Bestimmung: Grossfeld, Ztsch. Unt. Nahr., *35*, 249 (1918). Mutarotation: Smits u. Gillis, Kon. Ak. Wet. Amsterdam. *26*, 540. Hydrazinverbindungen: van der Haar, Rec. Trav. Chim., *37*, 251. Konstitution: Haworth u. Leitch, Journ. Chem. Soc., *113*, 188 (1918). Löslichkeit: Saillard, Chim. et Ind., *2*, 1035 (1919). Katalyt. Hydrierung: Senderens, Compt. rend., *170*, 47 (1920).

p. 288. Maltose, Struktur: Lewis u. Buckborough, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 2385 (1914). — Kolb, Biochem. Ztsch., *63*, 1 (1914). Oxydation: Glattfeld u. Hanke, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 973 (1918). Konstitution: Irvine u. Dick, Journ. Chem. Soc., *115*, 593 (1919). Haworth u. Leitch, Ebenda, p. 809. — Isomaltose synthetisch aus Glucose: Friedrichs, Ark. f. Kemi, *5*, Nr. 4 (1914). Das Emulsin dürfte ein Enzym einschließen, welches die Isomaltose zu Maltose isomerisiert. — Melibiose: Hudson u. Harding, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 2734 (1915). Konstitution: Haworth u. Leitch, Journ. Chem. Soc., *113*, 188 (1918). Gentiobiose, biochem. Synthese mit Emulsin: Bourquelot, Hérissey u. Coirre, Compt. rend., *157*, 732 (1913); Journ. Pharm. Chim (7), *8*, 441. Gentiobiose verschieden von Isomaltose: Zemplen, Ber. chem. Ges., *48*, 233 (1915). Gentianose: Bridel, Journ. Pharm. Chim. (7), *10*, 62 (1914). — Cellobiose: Bourquelot, Bridel u. Aubry, Journ. Pharm. Chim., *21*, 129 (1920). — Mannobiose: Bourquelot u. Hérissey, Journ. Pharm. Chim., *21*, *81* (1920). — Galactobiose: Bourquelot u. Aubry, Ebenda, *14*, 65 (1916); Ebenda, *15*, 246 u. 273; Compt. rend., *164*, 443 u. 521 (1917); Ann. Chim. et Phys. (9) *13*, 5 (1920). — Formaldehydbiosen: Heiduschka u. Zirkel, Arch. Pharm., *254*, 456 (1916). Thiodisaccharide: Schneider u. Wrede, Ber. dtsch. chem. Ges., *50*, 793 (1917). Wrede, Biochem. Ztsch., *83*, 96 (1917); Ber. chem. Ges., *52*, 1756 (1919), Thio-iso-Trehalose.

p. 289. Trisaccharide. Raffinose: Hudson u. Harding, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 2110 (1914); Ebenda, *37*, 2193 (1915). Hudson, Ebenda, *40*, 1566 (1918). Odén, Ark. f. Kemi, *7*, Nr. 15, p. 38 (1918). Bestimmung: Staněk, Ztsch. Zuckerind. Böhm., *41*, 154 (1916). Pellet, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *33*, 41 (1915). — Melezitose: im Manna von Pseudotsuga taxifolia: Hudson u. Sherwood, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 1456 (1918). Wherry, Ebenda, *42*, 125 (1920). Gentianose: Bourquelot u. Bridel, Compt. rend., *171*, 11 (1920). Acetolyse von Kohlenhydraten: Born u.

NELSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 1763 (1915). Qualitative Analyse: KOLTHOFF, Pharm. Weekbl., *54*, 205 (1917). H. PRINGSHEIM, Die Polysaccharide, Berlin 1919. Reindarstellung der Polysaccharide: HERZFELD u. KLINGER, Biochem. Ztsch., *107*, 268 (1920). Hydrolyse: HILDT, Compt. rend., *170*, 1505 (1920).

p. 292. Bildung von Huminstoffen aus Zucker. Humus: JODIDI, Biochem. Bull., *3*, 17 (1913); Journ. Franklin Inst., *176*, 565 (1913). CHARDET, Rev. gén. Chim. pure et appl., *17*, 214 (1914). BREHM, Kolloid-Ztsch., *13*, 19 (1913). Bildung: MAILLARD, Compt. rend., *155*, 1554 (1912). PERRIER, Ann. Sci. Agron. (4), *2*, 321 u. 455 (1913). — Absorption: NOYES, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 574 (1914). — Frage der Humussäuren: EHRENBERG u. BAHR, Journ. f. Landw., *61*, 427 (1913). ODÉN, Kolloid-Ztsch., *14*, 123 (1914). GULLY, Mitteil. Bayr. Moorkult.Anst. (1913), p. 1. TACKE, DENSCH u. ARND, Landw. Jahrb., *45*, 195 (1913). MARCUSSON, Ztsch. f. angew. Chem., *31*, 237 (1918). ODÉN, Internat. Mitteil. f. Bodenkult., *6*, 81 (1916). Kolloidchem. Beih., *11*, 75 (1919); Ark. f. Kemi, *5*, Nr. 15 (1914). — Ferner: BOTTOMLEY, Rep. Brit. Assoc. Adv. Sci. (1912), p. 680. TROUSOFF, Zentr. Bakt., II, *47*, 643. KAPPEN, Landw. Vers.stat., *88*, 13 (1916). ALWAY u. BISHOP, Journ. Agr. Res., *5*, 909 (1916). BOTTOMLEY, Biochem. Journ., *9*, 260 (1915). WEIR, Journ. Agr. Sci., *7*, 246 (1915). TROUSOV, Bot. Zentr., *135*, 51. SHARP u. HOAGLAND, Journ. Agr. Res., *7*, 123 (1916). MOELLER, Collegium 1916, p. 452. MAILLARD, Ann. Chim. (9), *7*, 113 (1917). ROXAS, Journ. Biol. Chem., *27*, 71 (1916). MARTIN u. WIRBEL, Ann. Chim. analyt. appl. (II), *1*, 246 (1919). ELLER u. KOCH, Ber. chem. Ges., *53*, 1469 (1920).

p. 297. Zucker und Kohlenhydrate bei Pilzen und Bacterien. Vorkommen von Mannit: ZELLNER, Sitz.ber. Wien. Akad., IIb, *124*, 225 (1915). In Hefe: BOKORNY, Pflüg. Arch., *164*, 203. — ZELLNER, Sitz.ber. Wien. Akad., IIb, *126*, 183 (1917). Elaphomyces hirtus: ISSOGLIO, Gazz. chim. ital., *47*, 31 (1917). Scleroderma: ZELLNER, Sitz.ber. Wien. Akad., IIb, *127*, 411 (1918). — Traubenzucker: ZELLNER, l. c, 1915 u. 1918.

p. 300. Glykogen: In Hefe: EULER, Ztsch. physiol. Chem., *89*, 337 (1914). BRUSCHI, Accad. Lincei, *21*, 54 (1912). GIAJA, Compt. rend. Soc. Biol., *77*, 20 (1914). — Bestimmung: SCHÖNFELD u. KÜNZEL, Woch sch. Brau., *31*, 9 (1914). SALKOWSKI, Ztsch. physiol. Chem., *92*, 75 (1914); *93*, 336 (1915). KULLBERG, Ebenda, *92*, 340. — Glykogenase: LESSER, Biochem. Ztsch., *52*, 471 (1913). NORRIS, Biochem. Journ., *7*, 622 (1914). — Hefeglykogen ferner: EULER u. LINDNER, Chemie der Hefe, Leipzig 1915, p. 57. RUBNER, Münch. med. Woch.sch., *63*, 629 (1916), gibt für Trockenhefe 8% Glykogen an. Glykogenbildung: ZIKES, Zentr. Bakt., II, *49*, 370 (1919). Bedeutung: WATERMAN, Chem. Weekbl., *12*, 552 (1915). Hydrolyse durch Fermente: NORRIS, Biochem. Journ., *8*, 421 (1916). Krystallis. Polysaccharide aus der Glykogenspaltung: PRINGSHEIM u. LICHTENSTEIN, Ber. chem. Ges., *49*, 364 (1916). Bestimmung: ERHARD, Zoolog. Jahrb., *33*, 617 (1915). THIEULIN, Journ. Pharm., Chim., *21*, 91 (1920). Glykogen in Algen: PRAT, Biol. Listy, *6*, 185 (1918). Glykogen bei Azobacter: OMELIANSKY u. SIEBER, Ztsch. physiol. Chem., *88*, 444 (1913). — Stärkeähnlich Jod bläuendes Kohlenhydrat im Stoffwechsel von Schimmelpilzen: BOAS, Biochem. Ztsch., *78*, 308 (1917); Ber. dtsch. bot. Ges., *34*, 786 (1916); Biochem. Ztsch., *81*, 80 (1917); Ebenda, *86*, 110 (1918); Ber. bot. Ges., *37*, 50 (1919); Beih. Bot. Zentr., *36*, I, 135 (1919). Maßgebend ist genügend hohe Acidität und Temperatur. — Schleimartiges Mannan: ZELLNER, Anzeig. Wien. Akad., 1915, p. 102; Sitz.ber. IIb, *124*, 225 (1915), bei Lactaria scrobiculata. — Mycogalactan, Mycodextran, Mycose, Viscosin, Paraisodextran bei Pilzen: DOX u. NEIDIG, Journ. Biol. Chem., *19*, 235 (1914). DOX, Ebenda, *20*, 83 (1915). ZELLNER, Sitz.ber. Wien. Akad., IIb, *126*, 183 (1917). ISSOGLIO, Gazz. chim. ital., *47*, 31 (1917). — Clavicepsin aus Mutterkorn ist nach MARINO-ZUCCO u. PASQUERO, Gazz. chim. ital., *41*, II, 368 (1911) ein in 2 Mol. Traubenzucker und 1 Mol. Mannit hydrolysierbarer Stoff $C_{18}H_{24}O_{16}$, $2H_2O$. Mycodextran ist nach DOX u. NEIDIG, Journ. Biol. Chem., *18*, 167 (1914) ein neues Polysaccharid aus Penicillium expansum, $n(C_6H_{10}O_5)$: löslich in warmem Wasser, leicht löslich in NaOH, HCl, rechtsdrehend, gibt bei der Hydrolyse d-Glucose, ist durch Diastase nicht spaltbar.

p. 308. Mannitverarbeitung durch Bacterien: Mannitgärung des Weins: KROEMER, Lafars Handb. d. techn. Mykolog., *5*, 516 (1913). Ferner: SMIT, Ztsch. Gär.physiol., *5*, 273 (1915). MÜLLER-THURGAU u. OSTERWALDER, Zentr. Bakt., II, *48*, 1 (1917). DOX u. PLAISANCE, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 2078 (1917).

p. 311. Verarbeitung von Hexosen und Pentosen: Zygosaccharomyces mellis acidi wächst nach RICHTER, Mycol. Zentr., *1*, 67 (1912) noch in 70—80% Glucose oder 4—5 molarer Lösung. Auch Aspergillus Oryzae und Rhizopus gehen nach BEZSONOF, Ber. bot. Ges., *36*, 646 (1918) bis 40—50% Zucker. — Für Apiculatushefe: WILL, Zentr. Bakt., II, *44*, 225 (1915). — Hefe, vgl. EULER u. LINDNER, Chemie der Hefe, 1915, p. 57. Actinomyceten: FOUSEK, Mitteil. landw. Lehrk. Hochschule f. Bodenkult. Wien, *1*, 217 (1913). Rhizopus: HANZAWA, Mycol. Zentr., *5*, 230 (1915). — Pentosenverarbeitung

durch Hefe: Bokorny, Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg., *56*,1645 (1916). — Bildung von Methylalkohol durch Hefen: Takahashi, Gunke u. Yamazaki, Journ. Amer. Chem. Soc.. *39*, 2723 (1917). — Einfluß der Aussaatmenge auf das Gewicht der Ernte bei Oidium lactis: Linossier, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 240 (1919). — Die relative Aufnahme von Glucose und Lävulose bei Aspergillus: Molliard, Compt. rend., *167*, 1043 (1916). Klöcker, Compt. rend. Lab. Carlsberg, untersuchte die Assimilationsfähigkeit von 12 Hefearten gegenüber den Zuckerformen. — Für Oidium lactis auch Beijerinck, Akad. Amsterdam, *27*, 1089 (1919). — Für Aspergillus noch Waterman, Fol. microbiol., *2*, 135 (1913). — Fumarsäurebildung durch Aspergillus fumaricus: Wehmer, Ber. chem. Ges., *51*, 1663 (1918). Ehrlich, Ebenda, *52*, 63 (1919). Wehmer, Jahresvers. angew. Bot., *16*, 61. — Säurebildung bei Pilzen und Hefen: Boas u. Leberle, Biochem. Ztsch., *90*, 78 (1918). Bentinger u. Delavalle, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *35*, 13 (1917). Boas, Langkammerer u. Leberle, Biochem. Ztsch., *105*, 198 (1920).

p. 314. Kohlenhydratumsatz bei Bacterien: Saisawa, Ztsch. Hyg., *74*, 61 (1913). Hine, Journ. Path. and Bact., *18*, 75 (1913). Distaso, Compt. rend. Soc. Biol., *73*, 208 (1913). Tamura, Ztsch. physiol. Chem., *89*, 304 (1914). Gildemeister, Arb. kaiserl. Gesundh.amt, *45*, 226 (1913). Kendall, Day u. Walker, Journ. Infect. Diseas.. *13*, 425 (1913); Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 1201 (1913). Schiller, Compt. rend. Soc. Biol., *75*, 304 (1914). Bac. prodigiosus: Franzen u. Egger, Ztsch. physiol. Chem., *90*, 311 (1914). Grey. Proc. Roy. Soc. B, *87*, 472 (1914). Bac. pestis: Berlin, Hamburg. med. Überseeh., *1*, Nr. 5, p. 210 (1914). Bac. Delbrückii: Palm, Biochem. Ztsch., *67*, 209 (1914). Bac. typhi: Kendall u. Simonds, Journ. Infect. Diseas., *15*, 354 (1914). Streptokokken: Rosenthal u. Patal, Zentr. Bakt., I, *74*, 3 u. 370 (1914). Staphylokokken: Engeland, Ebenda, *72*, 260 (1914). — Micrococcus spumaeformis: Coupin, Compt. rend., *160*, 151 (1915). Meeresbacterien: Coupin, Ebenda, *161*, 597 (1915). Leptomitus und Sphaerotilus: Trommsdorff, Zentr. Bakt., II, *48*, 62 (1917). Proteus vulgaris: Horovitz, Ann. Inst. Pasteur, *30*, 307 (1916). Bacillus melolonthae: Paillot, Compt. rend., *163*, 531 (1916). Bacillus typhi gallinarum: Pfeiler u. Roepke, Zentr. Bakt., I, *79*, 125 (1917). Diphtherie- und Pseudodiphtheriebacillen: Costa, Troisier u. Dauvergne, Compt. rend. Soc. Biol., *81*, 32 (1918). — Bacillus sporogenes: Vaucher u. Guérin, Compt. rend. Soc. Biol., *81*, 362 (1918). Glucose- und Mannitverarbeitung: Wollin, Zentr. Bakt., I, *81*, 497 (1918). Grey, Proc. Roy. Soc. B, *90*, 75 u. 92 (1918). Besson, Ranque u. Senez, Compt. rend. Soc. Biol.. *81*, 930 (1918). Neuberg u. Nord, Biochem. Ztsch., *96*, 133 (1919), über Acetaldehyd als Zwischenstufe bei der Vergärung von Zucker, Mannit und Glycerin durch Bact. coli, dysenteriae und Gasbrand, mit neutralem Calciumsulfit als Zusatz. Besson, Ranque u. Senez, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 164 (1919); Ebenda, p. 107. Dufrénoy, Rev. sci. pur. et appl., *30*, 44 (1919). Thro, Journ. Infect. Diseas., *17*, 227 (1915). — Pentosenverarbeitung: de Graaff, Chem. Weekbl., *15*, 529 (1918). Stern, Zentr. Bakt., I, *82*, 49 (1918), über Unterschiede zwischen B. typhi und paratyphi B bezügl. Verarbeitung von Xylose und Arabinose. — Säurebildung bei B. coli: Wyeth, Biochem. Journ., *12*, 382 (1918). — Bildung der Ameisensäure durch Oxydation aus Glycerin: Salkowski, Ztsch. physiol. Chem., *104*, 161 (1919). Ameisensäurebestimmung: Heuser, Chem.-Ztg., *39*, 57 (1915). Riesser, Ztsch. physiol. Chem., *96*, 355 (1916). Waser, Ebenda, *99*, 67 (1917). Tsiropinas, Journ. Ind. Eng. Chem., *9*, 1110 (1917). — Essigsäure: Heuser, l. c. 1915. — Buttersäurebildung: Wolf u. Telfer, Biochem. Journ., *11*, 197 u. 213 (1917). Bestimmung: Denigès, Ann. chim. anal. appl., *23*, 27 (1918). Phelps u. Palmer, Journ. Biol. Chem., *29*, 199 (1917). — Nachweis u. Bestimmung von Methylalkohol: Mannich u. Geilmann, Arch. Pharm., *254*, 50 (1916). Fellenberg, Biochem. Ztsch., *84*, 45 (1917). Maue, Ztsch. Unt. Nahr., *35*, 179 (1918). Salkowski, Ztsch. Nahr., *36*, 262 (1918). Autenrieth, Arch. Pharm., *258*, 1 (1920). Elvove, Journ. Ind. Eng. Chem., *9*, 295 (1917). — Acetaldehydbildung bei B. coli: Grey, Biochem. Journ., *7*, 359 (1913). Über das Verfahren von Delbrück und Meisenburg, durch Bacillus macerans Acetongärung zu erzielen: Tobler, Naturwiss., *5*, 143 (1917). — Speakman, Journ. Soc. Chem. Ind., *38*, 155 (1919); Journ. Biol. Chem., *41*, 319 (1920). Reilly u. Hickinbottom, Chem. Trade Journ., *65*, 331 (1919). Northrop, Ashe u. Morgan, Journ. Ind. Eng. Chem., *11*, 583 (1920). Reilly, Hickinbottom, Henley u. Thaysen, Biochem. Journ., *14*, 229 (1920). — Acetonnachweis und Bestimmung: Denigès u. Simonot, Bull. Soc. Pharm., Bordeaux, *54*, 11 (1914). Lenk, Biochem. Ztsch., *78*, 224; Münch. med. Woch.sch., *64*, 179. Ljungdahl, Biochem. Ztsch., *83*, 103 (1917). Sammet, Schweiz. Apoth.-Ztg., *54*, 77 (1916). Rakshit, The Analyst, *41*, 245 (1916). Widmark, Akad. Abh. Lund 1917. Kolthoff, Pharm. Weekbl., *55*, 1021 (1918). Richter-Quittner, Biochem. Ztsch., *93*, 163 (1919). Ljungdahl, Biochem. Ztsch., *96*, 325; Ebenda, p. 345 (1919). O. Mayer, Ztsch. physiol. Chem., *104*, 220 (1919). Kertess, Ztsch. physiol. Chem., *106*, 258 (1919). Pringsheim u. Kuhn, Ztsch. angew. Chem., *32*, 286 (1919). Schall, Münch. med. Woch., *66*, 812 (1919). — Bestimmung von Glykol:

MÜLLER, Chem.-Ztg., *44*, 513 (1920). — Propylenglykol: ABDERHALDEN u. EICHWALD, Ber. chem. Ges., *51*, 1312 (1918). Oxybuttersäure: Ebenda. KENNAWAY, Biochem. Journ., *8*, 230 (1914). Acetylmethylcarbinol und Butylenglykol: PORTIER u. BIERRY, Compt. rend., *167*, 94 (1918). Butylenglykolgärung durch Prodigiosus: LEMOIGNE, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 234 (1919). Acetylmethylcarbinol: FRIEDEMANN u. DOWELL, Journ. Ind. Eng. Chem., *11*, 129 (1919). — Butylenglykolgärung durch Milzbrand: LEMOIGNE, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 984 (1919); Ebenda, *83*, 336 (1920). Trimethylenglykol: ROJAHN, Ztsch. anal. Chem., *58*, 433 (1920). Butylenglykolbildung: RUOT, Compt. rend., *157*, 297 (1913). LEMOIGNE, Ebenda, p. 653; Ann. Inst. Pasteur, *27*, 856 (1913). — Brenztraubensäure: MAC LEAN, Biochem. Journ., *7*, 611 (1913). — Aromabildner: BOEKHOUT u. OTT DE VRIES, Zentr. Bakt., II, *49*, 373 (1919).

p. 316. Alkoholgärung: C. NEUBERG, Die Gärungsvorgänge und der Zuckerumsatz der Zelle, Jena 1913. H. EULER u. P. LINDNER, Chemie der Hefe und der alkohol. Gärung, Leipzig 1915. KOSSOWICZ, Österr. Chem.-Ztg., 1916, Nr. 7. PARIS, Ann. di chim appl., *7*, 210 (1917). NEUBERG, Chem.-Ztg., *44*, 9 (1920). NEUBERG, HIRSCH u. REINFURTH, Biochem. Ztsch., *105*, 307 (1920). — Gärungserreger: Westafrikan. Hefen: GUILLIERMOND, Ann. sci. nat. Bot. (9), *19*, 1 (1914). Heferassen: LINDNER, Woch.sch. Brau., *31*, 469 (1914). Apfelmostgärung: KAYSER, Compt. rend., *165*, 1020 (1917). — Zuckerrohrsaft: KAYSER, Ann. d. falsif., *10*, 296 (1917). Bananenmost: PEROTTI u. RIVERA, Staz. Sper. Agr. ital., *50*, 433 (1917). Ananaswein: FOUQUÉ, Compt. rend., *162*, 433 (1916). Alpine Hefen: LUDWIG, Thèse de Genève 1918. Ingwerbiergärung: HOLMES, Pharm. Journ., *104*, 4 (1920). Saccharomyces anamensis: WILL, Zentr. Bakt., *39*, 26 (1913); Ztsch. ges. Brauwes., *36*, 576 (1914). Saké: TAKAHASHI u. ABÉ, Journ. Coll. Agr., *5*, 95 (1913). Hefen aus Nectarien: HILKENBACH, Dissert. Kiel 1911. Apiculatushefe (Pseudosaccharomyces): KLÖCKER, Zentr. Bakt., II, *43*, 369 (1915). WILL, Ebenda, *44*, 225 (1915); Ztsch. ges. Brauwes., *37*, 517 (1914). KAYSER, Compt. rend., *164*, 739 (1917). Gärung durch Torulaformen: COUPIN, Compt. rend., *160*, 251 (1915). WILL, Zentr. Bakt., II, *46*, 226 (1916). SVANBERG, Fermentforsch., II, p. 201 (1918). GROSBÜSCH, Zentr. Bakt., II, *50*, 310 (1920). WILL, Ebenda, p. 317. — Mycodermahefen: VOUGT, Ztsch. techn. Biol., *7*, 133 (1919). Schwarze Hefen: WILL, Zentr. Bakt., *39*, 1 (1913). NOLDIN, Beitr. z. K. d. schwarzen Hefen, München 1912. Schizosaccharomyces: HAASMANN, Ztsch. Spirit.-Ind., *37*, 361 (1914). Hefezüchtung: TRAMBICES, Ztsch. Unt. Nahr., *30*, 293 (1915). KLÖCKER, Compt. rend. Carlsberg, *11*, 297 (1917). MEISSNER, Ztsch. Weinbau, *2*, 103 (1915). WILL, Zentr. Bakt., II, *50*, 1 (1920); Ebenda, p. 294 u. 410. Gegenseitige Beeinflussung zweier verschiedener Hefen: EULER, Biochem. Ztsch., *75*, 339 (1916). — Nicht vergärend sind Nadsonia elongata und Debaryomyces tyrocola: KONOKOTINA, Bull. Jard. Bot. St. Petersburg, *13*, 32 (1913). Pichia-Arten: KLÖCKER, Compt. rend. Carlsberg, *10*, 207 (1913). Aromabildung bei Oidium suaveolens: KRZEMECKI, Zentr. Bakt., *38*, 577 (1913). Aspergillus glaucus: TRAETTA-MOSCA, Atti Accad. Lincei (5) I, 26, 498 (1917). Mucor: BETTINGER, u. DELAVALE, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *35*, 114 (1918). — Messungsverfahren: Interferometer: WOLFF, Chem.-Ztg., *39*, 197 (1915). Automatisch registrier. Wage: ABDERHALDEN, Fermentforsch., *1*, 229 (1915). Gärungsfähige Zuckerarten: KLUYVER, Dissert. Delft 1914. BOKORNY, Pflüg. Arch., 164, 203 (1916). Pentosenzerstörung: PELLET, Compt. rend., *163*, 264 (1916). Mannosegärung: MEZZADROLI, Staz. Sper. Agr. Ital., *51*, 306 (1918). Heferassen: KLÖCKER, Compt. rend. Carlsberg, *14*, 1 (1919). Anpassung an Galactose: EULER u. LAURIN, Arkiv f. Kemi, *7*, H. 28 (1920). — Nährstoffbilanzen bei der alkoholischen Gärung: VOLTZ, Biochem. Ztsch., *69*, 334 (1915). Bestimmung des Endvergärungsgrades: KOUDELKA u. ZIKES, Allg. Ztsch. Bierbrau., *44*, Nr. 17 (1916). Stickstoffnahrung: BOKORNY, Biochem. Ztsch., *81*, 219 (1917); *82*, 359 (1917). Kohlenstoffquellen: BOKORNY, Ebenda, *83*, 133 (1917). BARTHEL, Zentr. Bakt., II, *48*, 340 (1918). Der Verlust bei der alkoholischen Gärung: LINDET, Bull. Assoc. chim. sucr., *35*, 232 (1917); Compt. rend., *166*, 910 (1918); Bull. Soc. Chim., (4), *23*, 291 (1918). Hefewachstum: SLATOR, Ztsch. ges. Brauwes., *42*, 173 (1919). BOKORNY, Zentr. Bakt., II, *50*, 23 (1920); Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg., *58*, 1035 (1918). SLATOR, Journ. Soc. Chim. Ind., *38*, 391 (1919). Zur Biosfrage: LINDNER, Ber. bot. Ges., *37*, (34), (1919); Ztsch. techn. Biol., *7*, 79 (1919): Bedeutung der Fettbildung und des Austritts kleiner Stoffmengen aus absterbenden Zellen. — Zeitlicher Verlauf des Gärungsprozesses: GIAJA, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 1225 (1919). Rhythmische Erscheinungen im Verlauf durch die Änderung im Gehalt an Zucker und Alkohol: KÖHLER, Biochem. Ztsch., *106*, 194 (1920); *108*, 235. — Zuckerkonzentration: NOTTIN, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *31*, 956 (1914). BOKORNY, Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg., *57*, 477 (1917). ZIKES, Zentr. Bakt., II, *49*, 174 (1919). BOKORNY, Allg. Brau- u. Hopf.-Ztg., *58*, 1183 (1918). SATAVA, Ztsch. Zuckerind. Böhm., *44*, *93* (1920). — Temperaturanpassung: EULER u. SVANBERG, Fermentforsch., *3*, 75 (1919). ZIKES, Zentr. Bakt., II, *50*, 385 (1920). Saccharomyces thermantitonum: EULER u. LAURIN, Biochem. Ztsch., *102*, 258 (1920). — Thermische Erscheinungen bei der Gärung:

Brown, Ann. of Bot., *28*, 197 (1914). Mohr, Woch.sch. f. Brau., *31*, 394 u. 412. — Günstige Wirkung der UV-Strahlen: de Fazi, Ann. di chim. appl., *4*, 221 (1915); *8*, 93 (1917). Radium: Bull. Assoc. Chim. Sucr., *32*, 55 (1914). Elektrische Einflüsse: Hägglund, Biochem. Ztsch., *70*, 164 (1915). Palladin u. Milljak, Bull. Ac. Sci. Petersb. (1914), p. 247; Ztsch. Gär.physiol., *4*, 323 (1914). — Luftdruck: Rippel, Zentr. Bakt., II, *47*, 225 (1917). Zikes, Allg. Ztsch. Bierbrau., *45*, 299 (1917). Sauerstoff: Lindner, Ztsch. techn. Biol., *7*, 79 (1919). — Alkoholkonzentration: Lindner, Zentr. Bakt., *40*, 535 (1914). Hayduck, Ebenda, p. 537. Bokorny, Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg., *58*, 1093 (1918). Nachweis und Bestimmung des Alkohols: Hetper, Ztsch. Unt. Nahr., *26*, 342 (1913). Pieroni u. Tonnioli, Gazz. chim. ital., *43*, II, 620 (1913). Blanksma, Chem. Weekbl., *11*, 26 (1914). Toninelli, Ann. di chim appl., *19*, 169 (1914). Stoltz, Dissert. Gießen 1913. Widmark, Skand. Arch. Physiol., *35*, 125 (1917). Malvezin, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *32*, 104 (1914). Haines u. Marden, Journ. Ind. Eng. Chem., *3*, 1126 (1917). Klein, Lotos, *63*, 47 (1915). — Methylalkohol steht in keinem Zusammenhang mit der alkoholischen Gärung: Takahashi, Journ. Coll. Agr. Un. Tokyo, 5, 301 (1915). Lippmann, Biochem. Ztsch., *106*, 236 (1920); Biolog. Stellung von Äthyl- und Methylalkohol: Trier, Naturwiss., *2*, 927 (1914), — Salzeinfluß: Fürnrohr, Ztsch. ges. Brauwes., *38*, 345 (1915). Molliard, Compt. rend., *163*, 570 (1916). Boas, Biochem. Ztsch., *105*, 193 (1920). Einfluß von Säuren: Bokorny, Allg. Brau- u. Hopf.-Ztg., *57*, 747 (1917). Euler u. Heintze, Arkiv f. Kemi, *7*, Nr. 21 (1919); Ztsch. physiol. Chem., *108*, 165 (1919). Sulfitwirkung: Hägglund, Biochem. Ztsch., *103*, 299 (1920). H-Ionen: Hägglund, Ebenda, *69*, 181 (1915). — Einfluß bei Katalysatoren: Somogyi, Ztsch. physik.chem. Biol., *2*, 416 (1916). Neuberg u. Sandberg, Biochem. Ztsch., *109*, 290 (1920). — Phosphate: Euler u. Hammarsten, Ebenda, *76*, 314 (1916). — Rohrzuckerzusatz: Zikes, Zentr. Bakt., *46*, 385 (1916). Bokorny, Pflüg. Arch., *164*, 203. — Wirkung von Toluol: Buchner u. Skraup, Biochem. Ztsch., *82*, 134 (1917). Desinfektionsmittel: Bokorny, Allg. Brau- u. Hopf.-Ztg., *58*, 1093 (1918). Arsensalze: Boas, Ztsch. Gär.physiol., *6*, 1 (1917). Kupfer: Schweizer, Mitteil. Lebensmitt. Unt., *10*, 261: Bull. Assoc. Chim. Sucr., *37*, 160 (1919). Natriumnucleinat: Doyon, Compt. rend., *170*, 966 (1920). Oberflächenaktive Stoffe: Windisch, Henneberg u. Dietrich, Biochem. Ztsch., *107*, 172 (1920). — Lebenstätigkeit in mineralischer Nährlösung: Naumann, Ztsch. techn. Biol., *7*, 1 (1919). — Glycerinbildung: Ventre, Compt. rend., *157*, 304 (1913). Pozzi-Escot, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *30*, 743 (1913). Größere Mengen hemmen: Rossi, Bull. chim. farm., *53*, 657 (1914). Sehr viel Glycerin nach Oppenheimer, Ztsch. physiol. Chem., *89*, 63 (1914), bei der Vergärung von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton. — Wichtig ist der in den letzten Jahren von Connstein und von Neuberg erbrachte Beweis, daß sich Glycerin bei Zusatz von Sulfit oder bei alkalischer Reaktion der Gärflüssigkeit sehr stark anhäuft. Nachweis: Mandel u. Neuberg, Biochem. Ztsch., *71*, 214 (1915). Kossowicz, Österr. Chem.-Ztg., 1916, Nr. 17. Neuberg u. Mandel, Ztsch. Ver. dtsch. Zuckerind. 1916, p. 4. Bei der Festlegung des Acetaldehyds durch Sulfit wird für jedes Aldehydmolekül die äquivalente Bildung von 1 Mol. Glycerin erzwungen und man gelangt so bis zur 12—17fachen Glycerinausbeute: Neuberg u. Reinfurth, Biochem. Ztsch., *92*, 234 (1918). Schweizer, Helv. Chim. Act., *2*, 167 (1919). Connstein u. Lüdecke, Naturwiss., *7*, 403 (1919); Ber. chem. Ges., *52*, 1385 (1919). Bode, Protolgärung: Ber. bot. Ges., *37*, 225 (1919). Taegener, Zentr. Zuckerind., *28*, 288 (1920). — Bernsteinsäurebildung: Neuberg u. Ringer, Biochem. Ztsch., *71*, 226 (1915). Nakamoto, Journ. Coll. Agr. Univ. Tokyo, *5*, 287 (1915). Neuberg u. Ringer, Biochem. Ztsch., *91*, 131 (1918) zeigten die Überführung der Aldehydopropionsäure in Bernsteinsäure durch Hefe, womit die Bernsteinsäurebildung in allen Stücken geklärt ist. Bestimmung: Grey, Bull. Soc. Chim. (4), *21*, 136 (1917). — Acetaldehyd als Gärprodukt: Buchner u. Langheld, Ber. chem. Ges., *46*, 1972 (1913). Neuberg u. Kerb, Biochem. Ztsch., *58*, 158 (1913). Kostytschew, Ztsch. physiol. Chem., *89*, 367 (1914). Buchner, Langheld u. Skraup, Ber. chem. Ges., *47*, 2550 (1914). Kostytschew, Biochem. Ztsch., *64*, 237 (1914). Neuberg u. Kerb, Ebenda, 251; *67*, 59 u. 127; Ber. chem. Ges., *47*, 2730 (1914). Kostytschew, Ztsch. physiol. Chem., *92*, 402 (1914). — Cochin u. Sazerac, Bull. Soc. Chim. Biol., *1*, 75 (1914). Müller-Thurgau u. Osterwalder, Landw. Jahrb. d. Schweiz. 1915, p. 400. Aldehyde als wirksame Activatoren der alkoholischen Gärung: Neuberg, Biochem. Ztsch., *88*, 145 (1918). Entstehung: Palladin u. Sabinin, Biochem. Journ., *10*, 183 (1916). Aldehyde im Wein: Laborde, Ann. Inst. Pasteur, *31*, 215 (1917). Aktivierung der Gärung durch Aldehyde: Neuberg, Sitz.ber. Berlin. Akad., *6*, 18 (1918). Neuberg u. Ehrlich, Biochem. Ztsch., *101*, 239 (1920). Stimulierend wirken auch Ketone: Neuberg, Ebenda, p. 276. — Reduktion von Glykolaldehyd zu Glykol: Neuberg u. Schwenk, Ztsch. Ver. dtsch. Zuckerind. 1916, p. 1. Valeraldehyd zu Amylalkohol: Neuberg u. Ringer, Biochem. Ztsch., *90*, 388 (1918). Neuberg u. Steenbock, Ebenda, *52*, 494 (1913). Reduktion von Chloralhydrat: Lintner u. Lüers,

Ztsch. physiol. Chem., *88*, 122 (1913). Ketobuttersäure zu Propylalkohol: Neuberg u. Kerb, Biochem. Ztsch., *61*, 184 (1914). — Die Festlegung der Acetaldehydstufe durch Dinatriumsulfit, Wahrscheinlichkeit der Brenztraubensäure als Intermediärprodukt: Neuberg u. Reinfurth, Biochem. Ztsch., *89*, 364 (1918). Mit Calciumsulfit als Vorlesungsversuch: Neuberg, Ztsch. f. Bot., *11*, 180 (1919). Nord, Naturwiss., *7*, 685 (1919). Neuberg u. Reinfurth, Ber. chem. Ges., *52*, 1677 (1919). Neuberg u. Hirsch, Biochem. Ztsch., *98*, 141 (1919). Wo. Ostwald, Ebenda, *100*, 279 (1919). Zerner, Ber. chem. Ges., *53*, 325 (1920). Neuberg, Ebenda, p. 462. Biochem. Ztsch., *106*, 281 (1920). Mit Dimethyl-Hydroresorcin läßt sich der Acetaldehyd gleichfalls anhäufen. — Für das Verständnis der Bildung von Essigsäure in der alkoholischen Gärung war die von Connstein und von Neuberg entdeckte, von dem letzteren Forscher als „dritte Vergärungsform" des Zuckers bezeichnete, unter dem Einfluß der Gegenwart alkalisch reagierender Salze eintretende Gärungsform von Bedeutung. Hier hat man sich nach Neuberg u. Hirsch, Biochem. Ztsch., *100*, 304 (1919), eine Disproportionierung zweier Acetaldehydmolekel nach der Reaktion von Cannizzaro vorzustellen, zu Essigsäure und Äthylalkohol. So ergibt Zucker unter Aufnahme von 1 Äquiv. Wasser je 1 Äquiv. Essigsäure und Äthylalkohol und je 2 Äquiv. Kohlensäure und Glycerin. Alle alkalischen Zusätze wirken gleich. Über die alkalische Gärung: Neuberg u. Färber, Biochem. Ztsch., *78*, 238 (1916). Wilenko, Ztsch. physiol. Chem., *98*, 255 (1917). Euler, Ebenda, *100*, 69; Arkiv f. Kemi, *7*, Nr. 3 (1918). Connstein u. Lüdecke, Naturwiss., *7*, 403 (1919). Neuberg u. Hirsch, Biochem. Ztsch., *96*, 175 (1919). Oelsner u. Koch, Ztsch. physiol. Chem., *104*, 175 (1918). Euler u. Svanberg, Arkiv f. Kemi, *7* (1918). Anonym., Chem. Zentr. 1919, IV, p. 385. Kerb, Ber. chem. Ges., *52*, 1795 (1919). Euler u. Svanberg, Ztsch. physiol. Chem., *105*, 187 (1919). Effront, Compt. rend. Soc. Biol., *83*, 194 (1920). Fernbach u. Schoen, Compt. rend., *170*, 764 (1920) fanden bei Gegenwart von Calciumcarbonat Bildung von Brenztraubensäure, was jedoch Kerb, l. c. nicht bestätigen konnte. Vgl. auch Fernbach, Compt. rend., *157*, 1478 (1913); *158*, 1719 (1914). Abt, Bull. Soc. Chim. Biol., *1*, 37 (1914). Brenztraubensäurespaltung und Carboxylase: Neuberg u. Kerb, Biochem. Ztsch., *53*, 406 (1913); Ber. chem. Ges., *46*, 2225 (1913). Harden, Biochem. Journ., *7*, 214 (1913). Neuberg u. Rosenthal, Biochem. Ztsch., *61*, 171 (1914). Palladin, Ebenda, *62*, 137 (1914); Bull. Ac. Petersb. (1914), p. 297. Neuberg u. Iwanoff, Biochem. Ztsch., *67*, 1 (1914). Neuberg u. Czapski, Ebenda, p. 9. Zaleski, Ber. bot. Ges., *32*, 457 (1914). Bestimmung von Brenztraubensäure: Czapski, Biochem. Ztsch., *71*, 167 (1915). — Methylglyoxal bei Behandlung von Zucker mit Natriumcarbonat: Neuberg, Biochem. Ztsch., *55*, 495 (1913); *71*, 144 u. 150 (1915). Glyoxal: Hess u. Uibrig, Ber. chem. Ges., *50*, 365 (1917). — Bildung von Propionaldehyd und Aceton aus Propylenglykol: Neuberg, Biochem. Ztsch., *71*, 158 (1915). Zusatz reduzierbarer Stoffe: auch Stange, Ztsch. Gär.physiol., *5*, 65 (1915). — Gärung von Glyoxylsäure zu Acetaldehyd und Kohlensäure: Lebedew, Biochem. Journ., *12*, 81 u. 87 (1918). Zur Milchsäurefrage: Lebedew, Ebenda, *11*, 189 (1917). — Dioxyaceton: Boysen-Jensen, Biochem. Ztsch., *58*, 451 (1913). — Vergärung von Glycerinsäure: Lebedew, Ber. chem. Ges., *47*, 660 u. 965 (1914). Neuberg, Ebenda, p. 1308. — Milchsäurefrage: Oppenheimer, Ztsch. physiol. Chem., *89*, 45 (1914). Neuberg u. Kerb, Biochem. Ztsch., *62*, 489 (1914). Oppenheimer, Ztsch. physiol. Chem., *93*, 235 u. 262 (1914). — Reduktionen: Benzoylcarbinol aus Phenylglyoxal: Dakin, Journ. Biol. Chem., *18*, 91 (1914). Zimtalkohol aus Zimtaldehyd: Rona, Biochem. Ztsch., *67*, 137 (1914). Aus Furfurol Furyltrimethylenglykol: Lintner u. Liebig, Ztsch. physiol. Chem., *88*, 109 (1913). Bei Darreichung von Butylaldehyd Bildung von Butylmercaptan; analog Isoamylmercaptan: Nord, Ber. chem. Ges., *52*, 1207 (1919). Schwefelwasserstoff: Seidner, Ztsch. f. Spirit. Ind., *41*, 117 (1918).

p. 326 ist zu berichtigen, daß in dem aus Rohspiritus dargestellten Fuselöl stets nicht nur i-Iso-Amylalkohol, sondern auch der dem Isoleucin entsprechende optischaktive d-Amylalkohol vorhanden ist. Beide zusammen bilden in wechselnder Menge gemischt 60—80% des Fuselöls. — Fuselölbildung wahrscheinlich über die Ketosäure: Neuberg u. Peterson, Biochem. Ztsch., *67*, 32 (1914). Nachweis von Amylalkohol: Takahashi, Journ. Coll. Agr. Tokyo, *5*, Nr. 2, p. 167 (1913). — Säurebildung bei der Gärung: Moufang, Ztsch. ges. Brauwes., *36*, 297 (1913). Ventre, Compt. rend., *157*, 154 (1913). Lüers, Ztsch. ges. Brauwes., *37*, 79 (1914). Scheickenbach, Dissert. Erlangen 1911. — Kunz, Arch. Chem. u. Mikr., *7*, 299; öff. Verwalt.Dienst, 1914, H. 6, wies in Preßhefe wechselnde Mengen von Citronensäure nach, die von autolytischen Prozessen herrühren dürfte. — Zur Frage der primären Gärprodukte ferner: Euler u. Hille, Ztsch. Gär.physiol., *3*, 235 (1913).

p. 328. Trennung von Leben und Gärkraft: Bokorny, Pflüg. Arch., *152*, 365 (1913). Extraktion der Zymase mittels flüssiger Luft: Dixon u. Atkins, Not. Bot. School Trin. Coll Dublin, II, p. 177 (1913). Buchner u. Skraup, Ber. chem. Ges., *47*, 853 (1914). Patentschrift, Biochem. Zentr., *16*, 578. Harden u. Zilva, Biochem.

Journ., *8*, 217 (1914). EULER, Ztsch. Gär.physiol., *5*, 1 (1915). — Über Zymase ferner: VLAHUTA, Bull. Ac. Roum., *3*, 123 (1914). DIXON u. ATKINS, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., *14*, p. 1. BUCHNER u. SKRAUP, Biochem. Ztsch., *82*, 107 (1917). — Hefemacerationssaft: NEUBERG, Biochem. Ztsch., *56*, 498 (1913). LEBEDEW, Ztsch. Gär.physiol., *4*, 236 (1914). BEIJERINCK u. VAN HEEST, Fol. microbiol., *4*, H. 2 (1916). GIAJA, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 719 (1919). Ferner BOKORNY, Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg., *56*, 395 (1916). HARDEN, Biochem. Journ., *11*, 64 (1917). BUCHNER u. SKRAUP, Sitz.ber. phys.med. Ges. Würzburg 1914, p. 27. GIAJA, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 804 (1919). — Dauerhefen: BOKORNY, Fermentforsch., *1*, 505 (1916); Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg., *56*, 1547 (1916). — Die Carboxylase der Hefe ist ein viel haltbareres Ferment: NEUBERG, Biochem. Ztsch., *71*, 1 (1915); Ebenda, p. 133. A. BAU, Ebenda, *73*, 340 (1916). — NEUBERG, Naturwiss., *3*, 690 (1915); Biochem. Ztsch., *79*, 376 (1917). — Das Coenzym im Hefeextrakt: HAGMAN, Biochem. Ztsch., *69*, 403 (1915). Cofermentwirkung von Ketosäuren: NEUBERG, Ebenda, *71*, 135 (1915). Alkoholischer Hefeextrakt: ABDERHALDEN, Fermentforsch., *2*, 120 (1918); *3*, 44 (1919). Ferner HARDEN, Biochem. Journ., *11*, 64 (1917). MEYERHOF, Ztsch. physiol. Chem., *102*, 185 (1918); Pflüg. Arch., *170*, 367 u. 428 (1918). ABDERHALDEN, Ebenda, *176*, 209 (1919). EULER, Ztsch. techn. Biol., *7*, 155 (1919). Aus Rinderpankreas will VAHLEN, Ztsch. physiol. Chem., *106*, 133 (1919), sowohl einen beschleunigenden als einen verzögernden Stoff, die ineinander überführbar sind, erhalten haben („Metabolin und Antibolin"). — Über die Zuckerphosphorsäureester: NEUBERG, Biochem. Ztsch., *82*, 391 (1917); *83*, 244 (1917). EULER, Ebenda, *84*, 402 (1917); Ebenda, *86*, 337 (1918); Ztsch. physiol. Chem., *97*, 269 (1916); Ebenda, *100*, 203. NEUBERG, Biochem. Ztsch., *88*, 432 (1918). EULER, Ztsch. physiol. Chem., *102*, 252 (1918). LEBEDEW, Biochem. Journ., *12*, 81 (1918); Ebenda, p. 87. NEUBERG, Biochem. Ztsch., *103*, 320 (1920). Die Bedeutung der Hexosephosphorsäureester für die Gärung scheint früher überschätzt worden zu sein und es scheint normale Gärung ohne nachweisbare Phosphorylierung möglich. — Die Ionisierung der Gärungskohlensäure: POTTER, Proc. Roy. Soc. A, *91*, 465 (1915). — Über Strahlungen durch Hefe: LUDWIG, Woch.sch. f. Brau., *35*, 19 (1918). — Selbstgärung der Hefe: BEIJERINCK, Livre jubilaire VAN LAER, 1913, p. 128. — Polysaccharidbildung im Macerationssaft bei der Gärung: HARDEN u. YOUNG, Biochem. Journ., *7*, 630 (1913). Rolle des Glykogens: EULER, Ztsch., physiol. Chem., *90*, 355; *89*, 337 (1914). Bildung organischer Phosphorsäureverbindungen im gärenden Saft: YOUNG, Proc. Chem. Soc., *23*, 65 (1907). — Kinetik des Gärungsvorganges, Hemmung durch H- und OH-Ionen: HÄGGLUND, Akad. Abh. Stockholm 1914. SIEBECK, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arb.meth., *8*, 12 (1915). — RUBNER, Die Ernährungsphysiologie der Hefezelle bei der alkoholischen Gärung, Leipzig 1913; Arch. f. Anat. u. Physiol. (1913), p. 240; Sitz.ber. preuß. Akad. (1913), p. 232. PRINGSHEIM, Biol. Zentr., *33*, 501 (1914). MOHR, Woch.sch. f. Brau., *31*, 394 (1914). — Mitwirkung von Reducase bei der Gärung: LWOW, Bull. Ac. Imp. Petersb. 1913, p. 501; Ztsch. Gär.physiol., *3*, 289 (1913). PALLADIN, Biochem. Ztsch., *60*, 171 (1914). — Gärung unter Paraffinöl: BARAGIOLA u. GODET, Ztsch. Gär.-physiol., *4*, 81 (1914). Beziehungen zur Sauerstoffatmung: IWANOFF, Ber. bot. Ges., *32*, 191 (1914). Zellvermehrung und O-Versorgung: BROWN, Ann. of Bot., *28*, 197 (1914). — Säurewirkung: ROSENBLAT, Bull. Soc. Chim. (4), *13*, 924 (1913); Ann. Inst. Pasteur, *28*, 714 (1914). NEUBERG u. CZAPSKI, Biochem. Ztsch., *67*, 51 (1914). Borsäure: AGULHON, Compt. rend., *156*, 1855 (1913). Stimulation: EULER u. CASSEL, Ztsch. physiol. Chem., *86*, 122 (1913). EULER, Ebenda, *87*, 142 (1913). EULER u. SAHLÉN, Ztsch. Gär.-physiol., *3*, 225 (1913). COCHRAN u. PERKINS, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 141 (1914). — Zellvermehrung: CARLSON, Biochem. Ztsch., *57*, 313 (1913). SLATOR, Biochem. Journ., *7*, 197 (1913). — Giftwirkungen: BOKORNY, Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg., *53*, 941 (1913). GIMEL, Bull. Assoc. Chim. Sucre, *31*, 128 (1913). NOTTIN, Compt. rend., *157*, 1005 (1913); Ann. sci. Agron., *30*, 743 (1913). KLOSS, Ztsch. Gär.physiol., *4*, 185 (1914). NEUBERG u. NORD, Biochem. Ztsch., *67*, 12 (1914).

p. 338. Milchsäuregärung. Milchsäurebacterien: FISCHER, Zentr. Bakt., I, *69*, 474 (1913). GORINI, Milchwirtsch., Zentr., *42*, 1 (1913). ARK-WRIGHT, Journ. Hyg., *13*, 68 (1913). DUCHAČEK, Compt. rend., *157*, 1095 (1913). MAZÉ, Rev. Sci., *51*, II, 228 (1913). KLEIN, Ztsch. Hyg., *73*, 87 (1914). KOEGEL, Zentr. Bakt., II, *42*, 449 (1914). ORLA-JENSEN, Ztsch. Gär.physiol., *5*, 10 (1915); Bact. coli: BROWNE, Journ. Infect. Diseas., *15*, 580 (1914). HUSS, Zentr. Bakt., II, *48*, 295 (1918). VERZAR, Biochem. Ztsch., *91*, 1 (1918). Bac. Delbrückii: HEINZELMANN, Ztsch. Spirit. Ind., *38*, 20 (1915). Yoghurtbacillus: DUCHAČEK, Biochem. Ztsch., *70*, 269 (1915). QUAGLIARIELLO u. VENTURA, Atti Acc. Lincei (5), *25*, I, 751 u. 793 (1916). Lactobacillus fermentum: SMIT, Ztsch. Gär.physiol., *5*, 273 (1915). Bact. lactis aerogenes: DÜGGELI, Ebenda, p. 321. Bac. paralacticus: DUCHACEK, Biochem. Ztsch., *82*, 31 (1917). — Sauerkrautgärung: HENNEBERG, Dtsch. Essigind., *20*, Nr. 21 (1916). NELSON u. BECK, Journ. Amer. Chem. Soc., *49*, 1001 (1918). Maisbrotgärung: BRUDERLEIN, Thèse Genève,

1917. Mazun: THOMAS, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 821 (1916). Bac. coagulans: SANDELIN, Zentr. Bakt., II, *49*, 115 (1919). Bact. libaviense: FLATZEK, Ebenda, I, *82*, 234 (1918). Bact. casei: BURRI u. STAUB, Verh. Schweiz. Nat.Ges., 1917, Vers. Zürich, p. 252 (1919). Gruppierung der Milchsäurebildner: JENSEN, Zentr. Bakt., II, *44*, 144 (1915). Kultur: KUFFERATH, Compt. rend. Soc. Biol., *83*, 199 (1920). — Proteolyse: GORINI, Accad. Lincei, II, *24*, 369 u. 470 (1915). — Angebliche Milchsäurebildung durch Schimmelpilze auf Saccharose: VAUVEL, Ann. des Falsif., *6*, 661 (1913). Sehr zweifelhaft ist ein „Milchsäure bildendes Ferment" aus Lupinensamen: MUENK, Landw. Vers.stat., *85*, 393 (1914). — Tierische Milchsäurebildung: LEVENE u. MEYER, Journ. Biol. Chem., *15*, 65 (1913). PARNAS u. WAGNER, Biochem. Ztsch., *61*, 387 (1914). EMBDEN u. GRIESBACH, Ztsch. physiol. Chem., *91*, 251 (1914); *93*, 1 u. 94 (1914); Zentr. Physiol., *28*, 738 (1914). Im Muskel wird nach EMBDEN zugeführtes Kohlenhydrat nicht direkt in Milchsäure übergeführt. PARNAS, Zentr. Physiol., *30*, 1 (1915). FÜRTH, Biochem. Ztsch., *69*, 199 (1915). EMBDEN u. LAQUER, Ztsch. physiol. Chem., *98*, 181 (1917). Das milchsäurebildende Lactacidogen des Muskels ist identisch mit Hexosephosphorsäure. EMBDEN u. ISAAC, Ebenda, *99*, 297. ELIAS u. SCHUBERT, Biochem. Ztsch., *90*, 229 (1918). MEYERHOF, Naturwiss. 1920, p. 696. — In angesäuertem Mais i-Milchsäure gefunden: DOX u. NEIDIG, Ztsch. Gär.physiol., *3*, 257 (1913). — Milchsäurenachweis: als Guanidin- oder Chininlactat: PHELPE u. PALMER, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 136 (1917). Thiophenreaktion: FEARON, Biochem. Journ., *12*, 179 (1918). — Bestimmung: BELLET, Bull. Soc. Chim. (4), *13*, 565 (1913). YOSHIKAWA, Ztsch. physiol. Chem., *87*, 382 (1913). OPPENHEIMER, Ebenda, *89*, 39 (1914). WOLF, Journ. of Physiol., *48*, 341 (1914). MEISSNER, Biochem. Ztsch., *68*, 175 (1915). SCHNEYER, Ebenda, *70*, 294 (1915). OHLSON, Skand. Arch. Physiol., *33*, 234 (1916). SZEBERÉNYI, Ztsch. analyt. Chem., *56*, 505 (1917). SCHUPPLI, Mitteil. Lebensmitt., *10*, 44 (1919). RIESENFELD, Biochem. Ztsch., *109*, 249 (1920). — Milchsäuregärung von Zucker: CLAFLIN, Orig. Com. 8 th. Int. Congr. Appl. Chem. Append., *25*, 343 (1913). — Konfiguration von Glycerinsäure und Milchsäure: FREUDENBERG, Ber. chem. Ges., *47*, 2027 (1914). — Flüchtigkeit der Milchsäure: HART u. WILLAMAN, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 919 (1913). — Anregung durch Mg-Salze: RICHET, Compt. rend., *161*, 264 (1915). — Temperatur: RICHET u. CARDOT, Ebenda, *163* (1915). — Aciditätseinfluß: REISS, Ztsch. Unt. Nahr., *31*, 41 (1916). VAN DAM, Biochem. Ztsch., *87*, 107 (1918). VAN SLYKE u. BAKER, Journ. Biol. Chem., *35*, 147 (1918). SVANBERG, Med. Vet. Ak. Nobelinst., *5*, Nr. 2 (1919). FISCHER, Journ. Exp. Med., *28*, 529 (1918). Säuregrenze bei P_H 3,3—3,4: SVANBERG, Ztsch. techn. Biol., *7*, 129 (1920); Ztsch. physiol. Chem., *108*, 120 (1919); Dissert. Stockholm 1918. Streptococcus lactis hat ein flaches Optimum zwischen 5,5 und 6,4. Bei 6,5—6,8 tritt ein steiler Abfall ein. Bac. casei hat zwischen 5 und 6 ein lang gezogenes Optimum und steilen Abfall bei 6—6,4. Fast das gleiche gilt für Bac. Delbrückii. — Vorbehandlung mit saurem Phosphat führt zur Ausbildung eines Enzymsystems, welches zur Kohlensäurebildung weiterführt: EULER, Ztsch. physiol. Chem., *100*, 59 u. 148 (1917); Ebenda, *102*, 176 (1918).

p. 346. Zu Anm. 1 ist zu berichtigen, daß nach HERZOG u. HÖRTH, Ztsch. physiol. Chem., *60*, 149 (1909), wohl zunächst aus dem Gärsubstrat ein racemischer oder inaktiver Stoff gebildet wird, daß aber die optische Aktivität des Gärungsproduktes nicht immer so zustande kommen muß, daß allein i-Milchsäure gebildet wird, von der eine Modifikation elektiv verarbeitet wird. Es ist die optische Aktivität der entstandenen Säure unabhängig vom Substrat und allein bestimmt von der Art des Gärungserregers. — Zur Theorie der Milchsäuregärung: NEUBERG u. KERB, Biochem. Ztsch., *71*, 245 (1915). — Überführung von Methylglyoxal in Milchsäure in tierischen Organen: DAKIN u. DUDLEY, Journ. Chem. Biol., *14*, 555 (1913). LEVENE, Ebenda, p. 551. Glyoxalase: DUDLEY, Biochem. Journ., *9*, 253 (1915). — Versuche mit Bac. Delbrückii: EULER u. BRAMÉR, Biochem. Ztsch., *76*, 203 (1914). — Stimulation und Hemmung: RICHET, Compt. rend. Soc. Biol., *60*, 455 (1906). RENON, RICHET u. LÉPINE, Ebenda, *76*, 396 (1914). — Gewöhnung an Gifte: RICHET, Compt. rend., *158*, 764 (1914); Rev. gén. de Bot., *25* bis, 583 (1914); Ann. Inst. Pasteur, *31*, 51 (1917); Compt. rend., *165*, 491 (1917); Compt. rend. Soc. Biol., *81*, 751 (1918).

p. 347. Schleimgärung: ZETTNOW, Zentr. Bakt., I, *75*, 374 (1914). RADLBERGER, Österr.-Ung. Ztsch. Zuckerind., *45*, 347 (1916). MAGNUSSON, Zentr. Bakt., II, *48*, 459 (1918). SMIT, Fol. microbiol., *5*, 41 (1917). — Citronensäuregärung: BAINIER u. SARTORY, Bull. Soc. Mycol., *29*, 137 (1913). WEHMER, Chem.-Ztg. (1912), p. 115; (1913), p. 1393. MC DERMOTT, Mycol. Zentr., *3*, 159 (1913).

p. 352. Invertin. Hefe-Invertin, Übersicht: EULER u. LINDNER, Chemie der Hefe und der alkoholischen Gärung, Leipzig 1915, p. 110. — Invertin aus Kojidiastase: BERTRAND u. ROSENBLAT, Ann. Inst. Pasteur, *27*, 366 (1913). Apiculatushefe: KLÖCKER, Compt. rend. Carlsberg, *10*, 290 (1913). Brauereihefen: VANDEVELDE, Vlamsche Nat. en Geneeskund. Congr. 1913. Invertin aus Ecballium: BERG, Compt. rend. Soc. Biol.,

72, 584 (1912). — Hefe-Invertin: HARDEN u. ZILVA, Biochem. Journ., *8*, 217 (1914). BUCHNER u. REISCHLE, Biochem. Ztsch., *83*, 1 (1917). EULER u. MOBERG, Arkiv f. Kemi, *7* (1918). Invertinbildung bei Hefe stark durch Vorbehandlung mit Zucker gefördert: EULER u. CRAMÉR, Biochem. Ztsch., *58*, 467 (1914); Ztsch. physiol. Chem., *88*, 430 (1913); *89*, 272 (1914). LÖVGREN, Fermentforsch., *3*, 221 (1920). EULER, Ztsch. techn. Biol., *7*, 165 (1919). Nach ZIKES, Allg. Ztsch. Bierbrau., *40*, Nr. 49 (1912), ist der Invertingehalt von Hefe nach 10jähriger Kultur auf Glucose unverändert. Zur regulatorischen Invertinbildung auch Lo MONACO u. PACITTO, Arch. di farm., *19*, 138 (1915). — Temperatureinfluß: MEISENHEIMER u. SEMPER, Biochem. Ztsch., *67*, 364 (1914). EULER u. LAURIN, Ztsch. physiol. Chem., *108*, 64 (1919). — Darstellung und Reinigung von Hefeinvertin: MEISENHEIMER, Biochem. Ztsch., *54*, 108 (1913). HUDSON, Journ. Chem. Amer. Soc., *36*, 1566 (1916). Unterhefe wird durch Toluolbehandlung verflüssigt, gründlich dialysiert, Aufbewahrung in Lösung unter Toluol. Hochaktive Invertinpräparate: EULER u. SVANBERG, Ztsch. physiol. Chem., *107*, 269 (1919). SVANBERG, Ebenda, *109*, 65. EULER, Ebenda, *110*, 175 (1920).— Diffusionskonstante: Ebenda, p. 190. Eiweißnatur: NELSON u. BORN, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 393 (1914). Beständigkeit: NEUBERG, Biochem. Ztsch., *56*, 495 (1913). Hitzeresistenz: DURIEUX, Bull. Soc. Chim. Belg. *28*, 99 (1914). Als „Thermoregeneration" des Invertins beschrieben BERTRAND u. ROSENBLAT, Compt. rend., *158*, 1455 (1914); Ebenda, p. 1823, die Erscheinung, daß eine Maceration von getrockneter Hefe auf 70—80° 1 Minute lang erhitzt und filtriert, eine unwirksame Lösung gibt; die Anteile der Maceration, die auf 90—100° erhitzt werden, erhalten einen beträchtlichen Teil ihrer Wirksamkeit gegen Saccharose zurück. Maceration aus frischer Hefe zeigt dieses Verhalten nicht. Über Invertin auch: THOMAS, Compt. rend., *158*, 1597 (1914). — Adsorption: GRIFFIN u. NELSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 722 (1916); Ebenda, p. 1109. Salzeinfluß: FALES u. NELSON, Ebenda, *37*, 2769 (1915). — H-Ionenkonzentrations-Optimum ist verschieden für Hefe- und Aspergillusinvertin: BERTRAND u. ROSENBLAT, Ann. Inst. Pasteur, *26*, 932 (1912). EULER, Fermentforsch., *2*, 194 (1918). — Gegen Methylalkohol ist Invertin empfindlicher als gegen Äthylalkohol: BOURQUELOT u. BRIDEL, Journ. Pharm. Chim. (7), *9*, 321 (1914). — Glycerin: BOURQUELOT, Compt. rend., *165*, 567 (1917). Gifte: BOKORNY, Allg. Brau- u. Hopf.-Ztg., *56*, 395 (1916); Ebenda, *1919*, 881. EULER, Fermentforsch., *3*, 330. *4*, 29 (1920), fand die beachtenswerte Tatsache, daß es sich bei der Wirkung von Ag- und Hg-Salzen nur um Inaktivierung handelt, da bei der Überführung in Sulfid wieder Wirksamkeit eintritt. Andere Versuche deuteten auf die Gegenwart von Aldehydgruppen im Invertin. — Invertinbildung: EULER, Biochem. Ztsch., *85*, 406 (1918); Ztsch. physiol. Chem., *106*, 201 (1919); Arkiv f. Kemi, *7*, Nr. 23 (1919). Wirkungsgesetz: COLIN u. CHAUDUN, Compt. rend., *165*, 567 (1917); Ebenda, *167*, 208 u. 338 (1918); Ebenda, *168*, 1274 (1919); Ebenda, *169*, 849 (1919). — Bindung Enzym-Substrat: COLIN, Ebenda, *167*, 338 (1918). — Die Invertinwirkung ist nicht reversionsfähig: HUDSON u. PAINE, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 1571 (1914). BLAGOWESTSCHENSKI, Biochem. Ztsch., *61*, 446 (1914). — Hemmung durch Fructose: MICHAELIS u. PECHSTEIN, Ebenda, *60*, 79 (1914). Vergleich der Rohrzuckerhydrolyse durch Säure und durch Ferment: ARMSTRONG, Proc. Roy. Soc. A, *87*, 539 (1912). — Rohrzuckerinversion durch Aspergillus: ÖSTLING, Mycol. Zentr., *4*, 233 (1914).

p. 359. Verarbeitung von Maltose: Hefe: EULER u. LINDNER, l. c. 1915, p. 108. KLUYVER, Biochem. Ztsch., *52*, 486 (1913). KITA, Ztsch. Gär.physiol., *4*, 321 (1914). — Maltase aus Hefe: MICHAELIS u. RONA, Biochem. Ztsch., *57*, 70 (1913). — Wirkung auf α-Methylglucosid: RONA u. MICHAELIS, Ebenda, *58*, 148 (1913). — Wirkungsbedingungen: MICHAELIS, Ebenda, *60*, 62 (1914). Nach AUBRY, Journ. Pharm. Chim. (7), *10*, 23 (1914), ist jedoch die α-Glucosidase von Maltase zu unterscheiden. Hefemaltase: BOKORNY, Allg. Brau- u. Hopf.-Ztg., *56*, 395 (1916). HARDEN u. ZILVA, Biochem. Journ., *8*, 217 (1914). BOKORNY, Allg. Brau- u. Hopf.-Ztg., 1919, p. 881. — Aspergillusmaltase: COMPTON, Intern. agr.techn. Rdsch., *7*, 1035 (1916). Maltase von Cerealien: WIERZCHOWSKI, Biochem. Ztsch., *57*, 125 (1913). Dialyse von Maltase: Beeinflussung durch Säuren: KOPACZEWSKI, Biochem. Ztsch., *56*, 95 (1913); Ann. Inst. Pasteur, *27*, 523 (1913); Compt. rend., *158*, 640 (1914); Biochem. Ztsch., *67*, 299 (1914). — Spezifität und Synthesen: BOURQUELOT, Journ. Pharm. Chim. (7), *9*, 603 (1914); Compt. rend., *156*, 1638 (1913).

p. 362. Milchzuckerverarbeitung: BIERRY u. COUPIN, Compt. rend., *157*, 246 (1913). COUPIN, Journ. Physiol. et Pathol., *16*, 419 (1914). Kefir: JANDIN, Bull. sci. pharm., *21*, 356 (1914).

p. 363. Spaltung von Glucosiden, Amygdalinspaltung durch Aspergillus: JAVILLIER u. TSCHERNOROUTZKY, Bull. sci. pharm., *20*, 132 (1913). — Eiweißfreies Emulsin: OHTA, Biochem. Ztsch., *58*, 329 (1913). — Adsorption durch Kollodium: CLAUSEN, Journ. Biol. Chem., *17*, 413 (1914). Schneckenenzym: GIAJA, Compt. rend. Soc. Biol., *75*, 33 (1913). BILLARD, Ebenda, *76*, 566 (1914). BIERRY, Ebenda, p. 710.

Nierengewebe: Levene, Journ. Biol. Chem., *18*, 469 (1914). — α-Glucosidase: Bourquelot u. Aubry, Compt. rend., *160*, 742 (1915). — Emulsinartige Esterasen: Bach, Fermentforsch., *1*, 151 (1915). Javillier u. Tschernoroutzky, Ann. Inst. Pasteur, *27*, 440 (1913). Bourquelot u. Aubry, Journ. Pharm. Chim. (7), *14*, 359 (1916). Em. Fischer, Ztsch. physiol. Chem., *107*, 176 (1919). Bourquelot, Journ. Pharm. Chim. (7), *21*, 129 (1920). — β-Galactosidase: Mougne, Ebenda, *15*, 339 (1917).

p. 366. Verarbeitung von Stärke. Pectinobacter amylophilum: Macrinov, Arch. Sci. Biol., *18*, 440 (1915), Petersburg. — Stärke verflüssigende Dextrinase von Mesentericus-Rassen: Effront, Compt. rend., *164*, 415. — Amylase von Rhizopus: Durandard, Compt. rend., *157*, 471 (1913). — Aspergillus: Blochwitz, Zentr. Bakt., II, *39*, 497 (1913). Hemmung: Chapman u. Etheridge, Biochem. Bull., *3*, 83 (1913). Regulatorische Bildung: Kylin, Jahrb. wiss. Bot., *53*, 465 (1914). Aspergillus von Koji: Okazaki, Zentr. Bakt., II, *42*, 225 (1914). Takamine, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 824 (1914). — Rhizopus: Heinrich, Saccharomyces anamensis, Amyloverfahren, München 1913. Aspergillus oryzae, Amylase: Sherman u. Tanberg, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 1638 (1916). Taka: Okada, Biochem. Journ., *10*, 130 (1916). Aspergillus niger: Went, Akad. Amsterdam, *27*, 241 (1918). Takamine, Chem. News, *110*, 215 (1914). Euler, Fermentforsch., *3*, 318 (1920). Waksman, Journ. Amer. Chem. Soc., *42*, 293 (1920). Takamine, Journ. Amer. Chem. Soc., *42*, 1261 (1920). — Hefe: A. Bau, Woch.sch. Brau., *32*, 141 (1915); Ebenda, p. 189. Sartory u. Lasseur, Bull. Sci. Pharm., *23*, 151 (1916). Maltatische Spaltkraft: Schönfeld, Woch.sch. Brau., *34*, 149, 157, 165, 189 (1917); Ebenda, *35*, 7 (1918); Ebenda, p. 175. Heferaffinase: Kuriyama, Journ. Biol. Chem., *34*, 321 (1918). — Wirkung des Preßsaftes von Penicillium auf Stärke: Franceschelli, Zentr. Bakt., II, *43*, 305 (1915). — Esterbildung durch Torula: Moritz, Journ. Inst. Brw., *20*, Nr. 5 (1914). Hefenemulsin: Neuberg, Biochem. Ztsch., *78*, 264 (1916). Bokorny, Ebenda, *75*, 376 (1916). — Enziangärung: Guyot, Thèse Genève, 1917. — „Amyloid" der Ascomyceten und seine gelegentliche Ausnützung: Moreau, Bull. soc. mycol., *32*, 25 (1916). — Gute Ausnutzung von α-Methylglucosid durch Aspergillus niger: Dox u. Roark, Journ. Biol. Chem., *41*, 475 (1920). — Kohlenhydraternährung von Cyathus striatus: Leininger, Ber. bot. Ges., *33*, 288 (1915). Phycomyces: Lindner, Ebenda, *34*, 448 (1916). Phoma Betae: Schander u. Fischer, Landw. Jahrb., *48*, 717 (1915). Xylaria und Hypoxylon: Bronsart, Zentr. Bakt., II, *49*, 51 (1919).

p. 370. Inulinverarbeitung: Grafe u. Vouk, Ztsch. Gär.physiol., *3*, 327 (1913). Kiesel, Ann. Inst. Pasteur, *28*, 747 (1914). — Pilzenzyme bei Glomerella rufomaculans: Reed, Ann. Rep. Va. Pol. Inst. Agr. Exp. Sta. 1911/12, p. 63. — Verarbeitung von Zellwandkohlenhydraten. Bacterien. Übersicht: Rippel, Angew. Bot., *1*, 78 (1919). Mikrosk. Bild: Haberlandt, Beitr. z. allg. Bot., *1*, 501 (1918). Methoden: Scales, Zentr. Bakt., II, *44*, 661 (1915); *45*, 375 (1916). — Cytase bei Bacterien: Uyeda, Bull. Imp. Centr. Agr. Ex. Sta. Japan, *1*, 39 (1906). — Pektinverarbeitung: Tadoroko, Journ. Coll. Agr. Tohoku (1913), *5*, 30. Rossi, Intern. agr.techn. Rdsch., *7*, 635 (1916). — Cellulosevergärung: Mütterlein, Dissert. Leipzig 1913. Daczewska, Publ. Inst. Bot. Genève (8), H. 8 (1913). Kellerman, Zentr. Bakt., II, *39*, 502 (1913). Mc Beth, Ebenda, *40*, 167 (1914); Science, *38*, 415 (1913). Actinomyceten: Krainsky, Russ. Journ. exp. Landw. (1913), p. 261; Zentr. Bakt., II, *41*, 296. Thermophile Formen: Pringsheim, Ebenda, *38*, 513 (1913). Wiederkäuerdarm: Markoff, Biochem. Ztsch., *57*, 1 (1913). — Flagellaten im Darm von Termiten: Buscalioni u. Comes, Acc. Gioenia Sci. nat. Catania (5a), *3* (1910). Methangärung der Cellulose: Hauser u. Herzfeld, Ber. chem. Ges., *48*, 895 (1915). Oechsner de Coninck, Compt. rend. Soc. Biol., *79* 156 (1916). Celluloseverdauung im Darm: Hopffe, Zentr. Bakt., I, *83*, 374 (1919). Holzzersetzung: Shorey, Journ. Agr. Res., *1*, 357 (1914). — Pektinase bei Pilzen: Bruschi, Accad. Lincei, *21*, 225 (1912). — Cytasewirkung: Grüss, Ber. dtsch. bot. Ges., *34*, 456 (1916). — Enzyme bei Phoma betae: Fischer, Mitteil. Kaiser Wilhelminst. f. Landw. Bromberg. *5*, 85 (1912). Polyporus adustus: Prior, Journ. Ecom. Bot., *8*, 249 (1913). — Cellulosezersetzung: Kellerman, U. S. Dep. Agr. Bur. Plant. Ind. Circ., *118*, 29 (1913). Traaen, Nyt Mag. Nat. vid. Kristiania 1914. Sclerotinia: Cooley, Ann. Mo. Bot. Gard., *1*, 291 (1914). Schneckenenzym: Bierry u. Giaja, Biochem. Ztsch., *40*, 370 (1912). Cellulosezersetzung im Boden: Christensen, Zentr. Bakt., II, *43*, 92 (1915). Scales, Journ. Biol. Chem., *19*, 459 (1914). Hawkins, Journ. Agr. Res., *6*, 183 (1916). Heller, Dissert. Rostock 1919. Otto, Beitr. allg. Bot., *1*, 190 (1916). — Cellulose spaltende Aspergillaceen im Wiederkäuermagen: Ellenberger, Ztsch. physiol. Chem., *96*, 236 (1916). Anna Hopffe, Zentr. Bakt., I, *83*, 531 (1919); Textilforsch., *1*, 100 (1919). — Holzzerstörung: Wehmer, Ber. bot. Ges., *32*, 566 (1914); Ebenda, p. 601. Ber. chem. Ges., *48*, 130 (1915). Weir, Phytopathol., *4*, 271 (1914). Wehmer, Ber. bot. Ges., *32*, 206 (1914); *34*, 82 (1915); *32*, 254. Rudau, Beitr. z. Biol. d. Pfl., *13*, 375 (1917).

p. 376. Kohlenstoffassimilation und Zuckerbildung bei Bacterien und Pilzen. — Als „plastisches Äquivalent“ bezeichnet WATERMAN, Fol. microbiol., *1*, 422 (1913), die Prozentzahl C, die in einer gewissen Zeit konsumiert wird. Diese Zahl ist für Aspergillus mehr als 20mal kleiner als für Hefe. Doch lassen sich Mutanten mit etwa zweimal kleinerem plastischen Äquivalent züchten: WATERMAN, Ztsch. Gär.physiol., *5*, 5 (1915). Derselbe Forscher, Fol. microbiol., *2*, H. 2 (1913), berichtet bezüglich Selection bei der Nahrung von Aspergillus, daß Galactosemutanten sich gegen Weinsäure anders verhalten als die normale Form; i-Weinsäure wird nicht angegriffen. Die Zusammensetzung von Bacterien fand TAMURA, Ztsch. physiol. Chem., *88*, 190 (1913), weitgehend unabhängig von der chemischen Natur des Substrates. Bezüglich der Analogie zwischen Nahrungswert verschiedener Kohlenstoffverbindungen und der narkotischen Wirkung, wie sie sich auf Grund der Permeabilitätsverhältnisse erwarten läßt, fand WATERMAN, Fol. microbiol., *2*, 254 (1914), daß eine solche tatsächlich besteht. — Über synthetische Zuckerbildung in der tierischen künstlich durchbluteten Leber vgl. BALDES u. SILBERSTEIN, Ztsch. physiol. Chem., *100*, 34 (1917). Positives Ergebnis mit Milchsäure, negativ mit Glycerinsäure und Glykolaldehyd. — Die Betrachtungen von ERLENMEYER, Biochem. Ztsch., *52*, 439 (1913); *64*, 366 (1914), über asymmetrische Synthesen in der Zelle scheinen nicht auf experimentell einwandfreier Basis zu ruhen. — Sterische Hinderung bei biochemischen Prozessen: BAUDISCH, Ebenda, *83*, 6 (1917). Ferner: ERLENMEYER, Biochem. Ztsch., *97*, 198, 245, 255 (1919); Ebenda, p. 261. Angreifbarkeit von cis-trans-isomeren ungesättigten Säuren: VERKADE u. SÖHNGEN, Zentr. Bakt., II, *50*, 81 (1920); Akad. Amsterdam, *28*, 359 (1919). Der Meinung von HESS u. WELTZIEN, Ber. chem. Ges., *53*, 119, 1375 (1920), daß die Fähigkeit zur symmetrischen Synthese eine den Pflanzen speziell eigene Fähigkeit ist, kann man nicht zustimmen: PRINGSHEIM, Ebenda, p. 1372 (1920). — Wachstum in Pflanzenabkochungen: DUGGAR, Ann. Missouri Bot. Gard., *4*, 165 u. 279 (1917). Bodenbacterien: CONN, Zentr. Bakt., II, *44*, 719 (1916). Bacterienstoffwechsel: KENDALL, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 1937 (1914). Actinomyceten: KRAINSKY, Zentr. Bakt., II, *41*, 649 (1914). Erdgeruch durch Streptothrix: A n o n y m, Naturwiss., *5*, 306 (1917). — Hefen: EULER u. LINDNER, Chemie der Hefe, Leipzig 1915, p. 220. BOKORNY, Pflüg. Arch., *164*, 203 (1916); Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg., *58*, 1031 (1918); Hedwigia, *59*, 340 (1918); Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg., *57*, 1009 (1917); Woch.sch. Brau., *34*, 269 (1917). Mycoderma vini: PEROTTI, Intern. agr.techn. Rdsch., *6*, 1478 (1915). Aspergillus: WATERMAN, XIV. Nederl. Nat. en Geneesk. Congr. Delft 1913. — Zur Frage der Zuckerbildung im Tierkörper noch: RINGER, Journ. Biol. Chem., *14*, 525 (1913). EMBDEN, Ztsch. physiol.. Chem., *88*, 210 (1913). BARRENSCHEEN, Biochem. Ztsch., *58*, 277 (1913).

p. 380. Kohlenstoffautotrophe Bacterien: LIESKE, Naturwiss., *2*, 914 (1914). Aufnahme flüchtiger Kohlenstoffverbindungen: GRIMM, Zentr. Bakt., II, *41*, 647 (1914). Kohlenwasserstoffe wurden hier nicht ausgenutzt, ebensowenig deren Halogenderivate. Zur Frage bacterieller Methanbildung: SCHROEDER, Zentr. Bakt., II, *41*, 460 (1914). Methanverarbeitung durch Bacterien: MÜNZ, Dissert. Halle 1915. HARRISON u. AIYER, Mem. Dep. Agr. India, Chem. Ser., Vol. *4*, 1 (1914). — Bildung von Methan: VIGNON, Compt. rend., *157*, 131 (1913). — Ausnutzung von Petroleum, Benzin, Paraffinöl, Paraffin durch Bacterien: SÖHNGEN, Akad. Amsterdam (1913), p. 1124. Paraffinbacterien: TAUSZ u. PETER, Zentr. Bakt., II, *49*, 497 (1919). — Verarbeitung von Benzol, Phenol auf oxydativem Wege durch Bacterien: WAGNER, Ztsch. Gär.physiol., *4*, 289 (1914). BOKORNY, Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg., *57*, 869 (1917). Zur Frage der Benzolringspaltung im Tierkörper: HENSEL u. RIESSER, Ztsch. physiol. Chem., *88*, 38 (1913). FUCHS u. SOOS, Ebenda, *98*, 11 (1916). — Methylalkoholbildung: HART u. LAMB, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 2114 (1914). Formaldehydverarbeitung durch Trichoderma viride: BOITEUX, Compt. rend. Soc. Biol., *83*, 737 (1920). Ameisensäureverarbeitung: FRANZEN u. EGGER, Ztsch. physiol. Chem., *88*, 73 (1913). GREY, Proc. Roy. Soc., *87*, B, 461 (1914). FRANZEN, Ztsch. physiol. Chem., *97*, 314 (1916). — Alkohol als Nährstoff: BAUDREXEL, Woch.sch. Brau., *31*, 400 (1914). — Methangärung von Äthylalkohol durch ein anaerobes Bacterium, das daraus 12% Kohlensäure und 88% Methan bildet: OMELIANSKY, Ann. Inst. Pasteur, *30*, 56 (1916). Die sogenannte alkoholische Gärung des Hühnereies: WAGNER, Ztsch. Unt. Nahr., *31*, 233 (1916). — Essigsäureverarbeitung durch Apiculatushefe: WILL, Zentr. Bakt., II, *44*, 225 (1915). Buttersäure: ZIKES, Allg. Ztsch. Bierbrau., *43*, 1 (1915). Verarbeitung von Milchsäure unter Bildung von Brenztraubensäure: MAZÉ u. RUOT, Compt. rend. Soc. Biol., *80*, 336 (1917); Compt. rend. Soc. Biol., *81*, 1150 (1918). Verarbeitung organischer Säuren: MAZÉ, Ebenda, *78*, 398 (1915). BOBILIOFF-PREISSER, Zentr. Bakt., II, *46*, 422 (1916). LOCKEMANN, Dtsch. med. Woch.sch., *45*, 510 (1919). MÜLLER-THURGAU, Landw. Jahrb. d. Schweiz, *33*, 313 (1919). — Oxalsäure energisch verarbeitet durch Bac. extorquens: BASSALIK, Jahrb. wiss. Bot., *53*, 255 (1913). — Organische Säuren bei Kahmhefen: MEISSNER, Ztsch. Gär.physiol., *3*, 113 (1913). Spaltpilze: OMELIANSKY, Lafars Handb. techn.

Mycol., *5*, 633 (1913). Hefe bildet bei Ernährung mit organischen Säuren nach Buromsky, Zentr. Bakt., II, *42*, 530 (1914), keine Zymase, wohl aber mehr Oxydase; doch erlangt sie auf Zuckersubstrat das Gärvermögen wieder. Penicillium: Ravin, Ann. sci. nat. Bot. (9), *18*, (1914). — Brenztraubensäure und deren Spaltung durch Carboxylase. Bei Hefe: Harden, Biochem. Journ., *7*, 214 (1913). Bacterien: Karczag u. Moczar, Biochem. Ztsch., *55*, 79 (1913). Schimmelpilze und Blütenpflanzen: Zaleski. Ber. bot. Ges., *31*, 349 (1913). — Neuberg, Biochem. Ztsch., *56*, 497 (1913). Karczag, Ebenda, *70*, 317, 320 u. 325 (1915). Neuberg u. Rewald, Ebenda, *71*, 122 (1915). Boas, Zentr. Bakt., II, *44*, 698 (1916). Karczag, Biochem. Ztsch., *84*, 225 (1917). Ketoglutarsäure: Neuberg, Ebenda, *71*, 237 (1915). Fäulnisbacterien und Ketosäuren: Neuberg, Ebenda, *67*, 90, 122 (1914). Abt, Bull. Soc. Chim. Biol., *1*, 37 (1914). — Im Tierkörper: Dakin u. Janney, Journ. Biol. Chem., *15*, 177 (1913). Mayer, Biochem. Ztsch., *55*, 1 (1913). Bestimmung: Mac Lean, Biochem. Journ., *7*, 611 (1913). — Glyoxalase: Dakin, Journ. Biol. Chem., *14*, 423 (1913); *15*, 463 (1913); Biochem. Ztsch., *59*, 193 (1914). — Tartratvergärung: Ordonneau, Bull. Soc. Chim. (4), *9*, 398 (1911). — Acroleinbildung aus Glycerin durch Bac. amaracrylicus: Voisenet, Compt. rend., *156*, 1181, 1410 (1913); *158*, 195 u. 734 (1914); Ann. Inst. Pasteur, *28*, 807 (1914); *32*, 476 (1918). — Ameisensäurebildung im Organismus aus Glycerin: Salkowski, Ztsch. physiol. Chem., *104*, 161 (1919). — Unentbehrlichkeit von Glycerin für Bac. tuberculosis: Armand-Delille, Journ. de Physiol., *15*, 797 (1913). Lockemann, Dtsch. med. Woch.sch., *45*, 510 (1919). Glycerinernährung der Hefe: Bokorny, Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg., *56*, 177 (1916). Bacterien: Müller-Thurgau, Landw. Jahrb. d. Schweiz, *33*, 313 (1919). — Palmitinsäure bei Hyalopus heterosporus: Harder, Zentr. Bakt., II, *42*, 27 (1914). — Glycin und Entstehung von Methylenalkohol: Hart u. Lamb, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 2114 (1914). — Verarbeitung mehratomiger Alkohole: Neidig, Biochem. Bull., *3*, 82 (1913); Journ. Biol. Chem., *16*, 143 (1913). — Ausnutzung von Benzoesäure: Burri, Mitteil. Lebensmitt.Unt., *4*, 259 (1913). Condelli, Staz. Sper. Agr. Ital., *47*, 85 (1913). Phenole: Bokorny, Zentr. Physiol., *32*, 55 (1917). Condelli, Boll. chim. farm., *54*, 353, (1915). Schroeder u. Thomas, Ztsch. physiol. Chem., *101*, 262 (1918). Amygdalin: Waterman, Proc. Acad. Amsterdam, *19*, 922 u. 987 (1917). Phloridzin: Boas, Zentr. Bakt., II, *44*, 700 (1916). Inosit: Hulton-Frankel, Journ. Infect. Diseas., *23*, 380 (1918). Phytol für Basidiobolus unbrauchbar: Raciborski, Kosmos, Lemberg, *38*, 1657 (1913). — Gerbstoff: Trotman, Journ. Soc. Chem. Ind., *32*, 1055 (1913). — Hippursäure: Kossowicz, Biochem. Ztsch., *67*, 391 (1914). Guanidinsalze und Kaliumrhodanid dienen nicht als Kohlenstoffquellen für Schimmelpilze. Pepton für Hyphomyceten wenig geeignet: Traaen, Nyt Mag. Nat. Kristiania 1914. Für Leuchtbacterien dienen die Basen des Fleisches als C- und N-Quellen: Fuhrmann, Naturwiss., *2*, 232 (1914). Saponine verwendbar: Solacola, Compt. rend. Soc. Biol., *24*, 304 (1913).

p. 389. Kohlenhydrate bei Algen. Glykogen bei Chlorella luteoviridis: Kufferath, Rec. Inst. Bot. L. Errera, *9*, 113 (1913). Prat, Biol. Listy, *6*, 185 (1917), fand Glykogen in einigen Cyanophyceen, Chlorella und Batrachospermum. Die „Anabaeninkörner" von Porphyridium cruentum geben nach Staehelin, Ber. bot. Ges., *34*, 893 (1916), bei der Hydrolyse Glykogen. — Kein reduzierender Zucker bei Chlorophyceen und Florideen, wohl aber bei Braunalgen: Pantanelli, Ber. bot. Ges., *32*, 550 (1914). — Fucusschleim, Mannit: Segers-Laureys, Rec. Inst. Bot. L. Errera, *9*, 81 (1913). Kylin, Ztsch. physiol. Chem., *94*, 337 (1915), fand Mannit bei Laminaria, Ascophyllum, Fucus. Bei Rhodymenia Trehalose, ebenso bei Bangia, Chondrus, Porphyra. Florideen führen keine Monosaccharide, keinen Rohrzucker, keine Maltose, Glucose nur in Spuren. Laminariose bei Fucoideen ist wahrscheinlich ein neues Disaccharid. Über Laminarin vgl. Kylin, Ztsch. physiol. Chem., *101*, 236 (1918). Dasselbe beträgt bei Laminaria bis zu 34% des Trockengewichtes. Florideen scheinen keinen Mannit zu enthalten. Rhodymenia führt bis gegen 15% Trehalose. Bei Chlorophyceen kein Mannit. Ulva enthält wahrscheinlich Dextrose, keine Saccharose. Letztere aber wahrscheinlich in Cladophora. Daselbst auch vielleicht ein inulinartiger Körper. — Doflein, Zool. Jahrb., *41*, 1 (1919); Biol. Zentr., *36*, 439, nennt „Zuckerflagellaten" jene Formen, die wie Polystomella agilis Stärke als Stoffwechselprodukte bilden, Zucker aber aus anorganischen Materialien nicht bilden können. — Algenkohlenhydrate ferner: Hoagland u. Lieb, Journ. Biol. Chem., *23*, 287 (1915). Beckmann u. Bark, Sitz.ber. preuß. Akad. Berlin 1916, p. 1009. Oscillaria: Turner, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 1402 (1916). — Braunalgen: Lapicque, Compt. rend., *169*, 1426 (1919). — Amylase der Rotalgen: Bartholomew, Bot. Gaz., *57*, 136 (1914). — Kulturversuche mit Algen: Hoffmann-Grobéty, Bull. soc. bot. Genève, (2), *4* (1912). Chodat, Monographies d'Algues en Culture Pure, Berne 1913. Plümecke, Ber. bot. Ges., *31*, 131 (1913), für Gonium, die Bedeutung organischer Nahrung. Desgleichen für Porphyridium: Kufferath, Bull. soc. bot. Belg., *52*, 286 (1913). Haematococcus: Pringsheim, Beitr. Biol. d. Pfl., *12*,

413 (1914). Blaualgen: MAERTENS, Dissert. Halle 1914. HARDER, Ztsch. f. Bot., *9*, 145 (1917). GLADE, Ztsch. Naturwiss., *86*, 40 (1915). Zoochlorellen aus Spongilla: LIMBERGER, Sitz.ber. Wien. Akad., I, *127*, 395 (1918). Spirogyra: BOKORNY, Hedwigia, *59*, 340 (1918). Gomontia lignicola, eine Holz durchbohrende Alge: MOORE, Ann. Missouri Bot. Gard., *5*, 211 (1918). Zuckeraufnahme durch Flechtengonidien: STABINSKA, Publ. Inst. Bot. Genève (8), 11. H. (1914). Zu PÜTTERS Theorie der Ernährung der Seetiere durch organische wasserlösliche Stoffe: HENZE, Pflüg. Arch., *123*, 478 (1908). PÜTTER, Ztsch. allg. Physiol., *7*, 283 (1907). Definierte Nährlösung für Paramaecium: PETERS, Journ. of Physiol., *53*, CVIII (1920). — Flechten: Über den Erythrit: O. HESSE, Journ. prakt. Chem., *92*, 425 (1915). Parmelia: KEEGAN, Chem. News, *114*, 74 (1916). SALKOWSKI, Ztsch. physiol. Chem., *104*, 105 (1918).

p. 395. Moose. Saccharose in Sphagnum und Hypnum: GORIS u. VISCHNIAC, Bull. sci. pharm., *20*, 390 (1913). Stärkespeicherung und Stärkeumsatz bei Bryophyten: RANCKEN, Act. soc. faun. et flor. fenn., *39*, Nr. 2, Helsingfors 1914. Andreaea und Frullania erzeugen keine Stärke. Inulin bei Scapania. Nach MASON, Not. Bot. School Trin. Coll. Dublin, II, p. 319 (1916). Sci. Proc. Dublin Soc., *15*, 13 (1916), sind Dextrose, Lävulose und Saccharose bei Moosen verbreitet, Maltose, wo immer Stärke vorkommt. Saccharose entsteht bei Belichtung zuerst in den Chloroplasten. — Kultur und künstliche Ernährung bei Moosen: SERVETTAZ, Ann. sci. nat. (9), *17*, 111 (1913). UBISCH, Ber. bot. Ges., *31*, 543 (1913). — Farnpflanzen: in Selaginella lepidophylla 2,5% Trehalose nach ANSELMINO u. GILG, Ber. dtsch. pharm. Ges., *23*, 326 (1913); bei anderen Arten kein solcher Befund. — Zuckerarten in ruhenden Samen. In Leinsamen fand VAN KAMPEN, Chem. Weekbl., *11*, 142; Landw. Vers.stat., *83*, 471 (1914), Glucose, besonders in der Epidermis, weniger in den inneren Teilen der Samen. Zuckerbestimmung im ruhenden Gerstenkorn: KLUYVER, Dissert. Delft 1914: Raffinose und Saccharose gefunden. Für Maiskeime WINTERSTEIN u. WÜNSCHE, Ztsch. Physiol. Chem., *95*, 310 (1915). In den Samen von Corchorus capsularis 2,5% Raffinose nach ANNETT, Biochem. Journ., *11*, 1 (1917).

p. 399. Stärke. Darstellung aus Roßkastanien: WISCHO, Ztsch. allg. österr. Apoth.Ver., *57*, 49 (1919). Allgemeines: PRINGSHEIM, Die Polysaccharide, Berlin 1919. — Zählung der Stärkekörner, Bestimmung ihres Einzelgewichtes: HARTWICH u. WICHMANN, Arch. Pharm., *250*, 452 (1912). Mikroskopische Färbung: SCHÜTZ u. WEIN, Chem.-Ztg., *39*, 143 (1915). BLUNCK, Ztsch. wiss. Mikr., *31*, 476 (1915). HANAUSEK, Arch. Chem. u. Mikr., *3* (1915). UNNA, Ztsch. Unt. Nahr., *36*, 49 (1918). Spaltenbildung in konzentrierten Lösungen: REUSS, Ztsch. Unt. Nahr., *32*, 269 (1916). Mechanische Beschädigung: SCHEFFER, Ztsch. ges. Getreidewes., *11*, 41 (1919). — Schichtung und Vergleich mit LIESEGANG-Ringen: KÜSTER, Ber. bot. Ges., *31*, 339 (1913). Struktur und diagnostischer Wert: HARVEY, Lilly Sci. Bull. Ser. I, Nr. 5, p. 194 (1914). — Eiweißgehalt: MÖSER, Ztsch. Hyg., *83*, 113 (1917). Aschengehalt: VERKADE, Chem. Weekbl., *15*, 427 (1918). Verkleisterungstemperatur: DOX u. ROARK, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 742 (1917). FRANCIS u. SMITH, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 509 (1916). HERTER u. MEYER, Ztsch. ges. Getreidewes., *12*, 43 (1920). — Pseudokrystalle von Stärke, Entflockung: MALFITANO u. MOSCHKOFF, Compt. rend., *156*, 1412 u. 1681 (1913). Stärkegallerten: MEYER, Kolloidchem. Beih., *5*, 1 (1913). SAMEC u. HOEFFT, Ebenda, p. 141 (1913), legen die Analogie dar für Altern, Lösung und Entaschung, denen allen Verarmung an Elektrolyt, Phosphat-Ion, zugrundeliegt. Erst gequollene Stärke gibt Elektrolyte reichlich ab. Elektrolytgehalt und Fällung löslicher Stärke: MATTILL, Biochem. Bull., *2*, 553 (1913). Verschiebungen des Phosphatgehaltes bei den Zustandsänderungen und dem Abbau der Stärke: SAMEC, Anzeig. Wien. Akad., *12*, 261 (1914); Kolloidchem. Beih., *6*, 23 (1914). Beim Verquellen mit KOH entsteht ein P-haltiger und ein P-freier Anteil; beim diastatischen Abbau P-haltige Dextrine, die mit Wasser gekocht unter Abgabe von PO_4 gespalten werden. Vgl. auch SAMEC, Ztsch. physik.chem. Biol., *1*, 173 (1914). Amylopektin wäre ein Amylose-Phosphatkomplex, Amylose das P-freie Kohlenhydrat. — Über die Amylophosphorsäure: NORTHROP u. NELSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 472 (1916). Künstliches Präparat: KERB, Biochem. Ztsch., *100*, 3 (1919). Über Alkalistärke: SAMEC. Kolloidchem. Beih., *8*, 33 (1916). Die Veränderungen beim Altbackenwerden des Brotes: KATZ, Ztsch. physiol.Chem., *95*, 104, 136 u. 147 (1915). VERSCHAFFELT, Ebenda, p. 130. — Stärkelösungen: ERICSON, Svensk. Pharm. Tidskr. (1916), p. 499. SALLINGER, Kolloid-Ztsch., *25*, 79 (1919). Über Altern derselben SALLINGER, Ebenda, p. 111. — Adsorption bei Stärke: RAKOWSKI, Journ. russ. phys.chem. Ges., *45*, 13 (1913). — Jodstärke wird durch Pukallfilter nicht hindurchgelassen: Bariumsulfat reißt Jodstärke nieder, Stärkelösung nur schwer: VANINO u. SCHINNER, Arch. Pharm., *253*, 47 (1915). Blaue Adsorptionsverbindungen von Jod: BARGER u. STARLING, Journ. Chem. Soc., *107*, 411 (1915). Hemmung der Jodstärkebildung: CLEMENTI, Arch. di farm., *20*, 258 (1915). Jodionen zur Blaufärbung nicht nötig: BERCZELLER, Biochem. Ztsch., *84*, 106 (1917). Entfärbung durch Licht: BORDIER,

Compt. rend., *163*, 205 (1916). Ferner LANGE, Biochem. Ztsch., *95*, 46 (1919). Vielheit der Amylosen: TANRET, Compt. rend., *159*, 530 (1914); Bull. Soc. Chim. (4), *17*, 83 (1915). Ferner MELLANBY, Biochem. Journ., *13*, 28 (1919). — REICHERT, Proc. Soc. Exp. Biol., *10*, 45 (1913), erklärt die Stärke verschiedener Pflanzenarten für keine einheitliche Substanz, sondern für eine Mischung verschiedener stereoisomerer Körper. Nach SAMEC u. HAERDTL, Kolloidchem. Beih., *12*, 281 (1920), bestehen aber alle Stärkearten aus einem elektrodialytisch fällbaren hochviskösen elektrisch leitenden Anteil, der mit der β-Amylose von A. MEYER oder dem Amylopektin von MAQUENNE zusammenfällt, ferner aus einem elektrodialytisch nicht fällbaren, nicht viskösen elektrisch nicht leitenden Teil, MAQUENNES Amylosen. Die Änderung der mittleren Molatlösung beim Erhitzen der Stärkelösung ist bei verschiedenen Stärkesorten verschieden. — Stärkechemie: PRINGSHEIM, Landw. Vers.stat., *84*, 267 (1914); Naturwiss., *3*, 95 (1915). Molekulargröße: HORTON, Chem. News, *103*, 177 (1913). Nach dem P-Gehalt würde nach THOMAS, Biochem. Bull., *3*, 403 (1914), das Molekulargewicht gegen 200000 anzunehmen sein. Über lösliche Stärke: kein bestimmtes Abbauprodukt: SAMEC u. JENČIĆ, Kolloidchem. Beih., *7*, 137 (1915). Herstellung: SMALL, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 113 u. 107 (1919). Ferner CHAPIN, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 649 (1914). — Einwirkung von gasförmigem HCl: FRARY u. DENNIS, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 214 (1915). Fluorwasserstoff: KUNZ, Ztsch. Spirit. Ind., *38*, 295 (1915). Die angeblich spaltende Wirkung von Formaldehyd: KAUFMANN, Biochem. Ztsch., *78*, 371 (1917). WOKER, Ber. chem. Ges., *50*, 679 (1917); Ebenda, 1188; *51*, 790 (1918). KAUFMANN, Ebenda, *52*, 616 (1919). — Acetylierung und Acetolyse: BOESEKEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *35*, 320 (1916). — Über Amylodextrin, BLAKE, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 623 (1918). — Destillation im Vacuum liefert Laevoglucosan: PICTET, Compt. rend., *166*, 38 (1918). SARASIN, Arch. sci. phys. et nat. Genève (4) *46*, 5 (1918). PICTET, Helv. Chim. Act., *1*, 87 (1918); Ebenda, p. 226. — Nach FRIEDRICHS, Arkiv f. Kemi, *5*, Nr. 2—4 (1913), ist die Maltose ein Glucose-α-Glucosid, die Amylase aber ein β-Enzym. Daher muß jede zweite Bindung im Stärkemolekül β-Konfiguration haben. Die H-Ionen-Katalyse liefert in der Tat ein Glucose-β-Glucosid: FISCHERS Isomaltose. Im Emulsin ist wahrscheinlich ein Enzym enthalten, welches die Isomaltose in Maltose isomerisiert. FRIEDRICHS isolierte drei Achroodextrine, eines davon identisch mit dem Maltodextrin γ von GRÜTER, ein Tetrasaccharid, zwei Erythrodextrine und Amylodextrin. Letzteres liefert 4 Molekel Erythrodextrin mit je 20 Glucoseresten. Beim Abbau entstehen Glucose und Maltose nicht neben den Dextrinen. Über SCHARDINGERS krystallisierte Dextrine: PRINGSHEIM, Ber. chem. Ges., *46*, 2959 (1913); Verhandl. Nat. Ges. (1913), II, *1*, 474; Ber. chem. Ges., *47*, 2565 (1914). — TANRET, Compt. rend., *158*, 1353 (1914), fand in den untersuchten Stärkesorten Amylopektin und Amylose in wechselnden Mengen, auch die Amylosen ungleich in heißem Wasser löslich und Amylopektin gegen Wasser verschieden empfindlich. — Einwirkung kalter konzentrierter HCl auf Stärke und Maltose: DAISH, Journ. Chem. Soc., *105*, 2053 u. 2065 (1914). — Nach BAKER u. HULTON, Ebenda, p. 1529, entsteht auch beim diastatischen Stärkeabbau etwas Dextrose. Über die Stärkekolloide ferner KRAEMER, Amer. Journ. Pharm., *86*, 81 (1914). Löslichkeit von Dextrinen: LEWIS, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 308 (1914). Osmotischer Druck: BILTZ, Ztsch. physik. Chem., *83*, 683 (1913). Maltase und Stärke: WIERZCHOWSKI, Biochem. Ztsch., *56*, 209 (1913). Photolyse: BIELECKI u. WURMSER, Kosmos, Lemberg, *37*, 679 (1913). Wirkung stiller Entladung auf Stärke, weitgehende Hydrolyse dabei: W. LÖB, Biochem. Ztsch., *60*, 286 (1914). Umwandlung der Stärke in Kartoffeln während des Trocknens bei sehr hohen Temperaturen: WATERMAN, Chem. Weekbl., *11*, 332 (1914).

p. 415, ad Note 5. Die Gesamtformel ist richtig:

$$(C_6H_{12}O_6)n - (n\text{-}l)H_2O = (C_6H_{10}O_5)n + H_2O$$

Stärkebestimmung: PIERAERTS, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *30*, 628 (1913). GRIMME, Ztsch. Unt. Nahr., *37*, 466 (1913). DAVIS u. DAISH, Ztsch. angew. Chem., *27*, 116 (1914); Journ. Agr. Sci., *45*, 437 (1913); *46*, 152 (1914). CAPPUYNS, Ztsch. ges. Brauwes., *37*, 455 (1914). EWERS, Ztsch. öff. Chem., *21*, 232 (1915). WIENINGER, Ztsch. ges. Brauwes., *38*, 257 (1915). VRIES, Versl. Landbouwk. Onderz. Rijksproefstat. Groningen (1915). BAUMANN u. GROSSFELD, Ztsch. Unt. Nahr., *33*, 97. BONIFAZI u. ROSENSTIEHL, Mitteil. Lebensmitt., *7*, 116 (1916). HUIZINGA, Chem. Weekbl., *13*, 198 (1916). FELLENBERG, Mitteil. Lebensmitt. Unt., *7*, 369; *8*, 55 (1916). HALS u. HEGGENHOUGEN, Landw. Vers.-stat., *90*, 391 (1917). KUTSCHA, Wochsch. Brau., *34*, 277 (1917). WISELL, Landw. Jahrb., *53*, 617 (1919).

p. 422. Alkoholische Gärung bei höheren Pflanzen kann bei Sauerstoffgegenwart vor sich gehen. Einfluß von Temperatur und osmotischem Druck: MINENKOW, Biochem. Ztsch., *66*, 467 (1914). — Zur Glykolyse im Tierleib: BIERRY u. PORTIER, Compt. rend. Soc. Biol., *76*, 864 (1914). W. LÖB, Biochem. Ztsch., *68*, 368 (1915). —

Raffinose und Saccharose in Triticumkeimen: POWER u. SALWAY, Pharm. Journ. (4), *37*, 117 (1913). Im Würzelchen der Cacaokeime 0,44% Dextrose und 2,13% Saccharose: HÄUSSLER, Arch. Pharm., *252*, 82 (1914). Malzkeime enthalten Saccharose, kein Invertin: BAUMANN, Ztsch. ges. Brauwes., *39*, 363 (1916). O'SULLIVAN, Journ. Soc, Chem. Ind., *39*, 22 (1920). Maltasevorkommen: DAVIS, Biochem. Journ., *10*, 31 (1916). DAISH, Ebenda, p. 56. Zuckergehalt der Keimlinge und Frosthärte: APPEL, Ztsch. Pfl.Zücht., *2*, 89 (1914). Rohrzuckerbildung: P. BOYSEN-JENSEN, Jahrb. wiss. Bot., *56*, 431 (1915). Zur Keimungsphysiologie sodann WASNIEWSKI, Bull. Acad. Sci. Cracovie, juin 1914, p. 615. DOYER, Rec. trav. bot. Néerland, *12*, 369 (1915). Rolle des Arillus und der Fruchtwand: VAN DER WOLK, Arch. Néerland. Sci. ex. (3B), *3*, 111 (1916). Helianthus: BRANSCHEIDT, Landw. Jahrb., *54*, 563 (1920). — Entwicklung von Embryonen nach Entfernung des Nährgewebes: DUBARD u. URBAIN, Compt. rend., *156*, 1086 (1913); Ebenda, *157*, 450. Zwergwuchs und Anomalien in Blatt und Blüte als Folgen, GAIN u. JUNGELSON, Compt. rend., *160*, 142 (1915).

p. 426. Esterase in Ricinussamen: FALK u. SUGIURA, Journ. Amer. Chem. Soc. *37*, 217 (1913), vielleicht identisch mit dem auf Glycerophosphorsäure wirksamen Enzym. — Resorption von Stärke, Diastase. — Übersichten: MOHR u. KLOSS, Woch.sch, Brau., *30*, 429 (1913). VAN LAER, Acad. Roy. Belg., p. 395. Entero-Amylase: TE GROEN. Ztsch. physiol. Chem., *89*, 91 (1914). — Die Bedingungen zur Bildung und Auflösung der Stärke behandelt LUNDEGARDH, Jahrb. wiss. Bot., *53*, 421 (1914). Das Gleichgewicht Stärke—Öl wird vom Wassergehalt beeinflußt. Gekeimte Ölsamen wieder eingetrocknet, verlieren wieder den größeren Teil der gebildeten Stärke. — Verteilung der Diastase in keimender Gerste: STOWARD, Ann. of Bot., *25*, 1147 (1911). Diastatische Tätigkeit isolierter Endosperme und Embryonen: BIRCKNER, Biol. Zentr., *33*, 181 (1913). Reiskleie: KELLER, Sitz.ber. phys.med. Soc., Erlangen, *46*, p. 57. Kartoffelamylase: DOBY u. BODNAR, Biochem. Ztsch., *68*, 191 (1915). HAEHN, Ztsch. Spirit. Ind., *42*, 241 (1919). — Zymogen der Amylase: VAN LAER, Bull. Acad. Roy. Belg. (4), 1913. Regulatorische Diastasebildung: KYLIN, Jahrb. wiss. Bot., *53*, 465 (1914). „Überleben" der Diastase beim Trocknen: NEIDIG, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 1312 (1914). — Die Angaben von PANZER, Ztsch. physiol. Chem., *93*, 316 u. 339 über „künstliche Diastase" aus Milchzucker und anderen Kohlenhydraten beruhen offenbar auf unkritischen Versuchen. Anders steht es mit den von BIEDERMANN studierten merkwürdigen Erscheinungen über Diastasebildung aus Stärke, wo anhaftende Ferment- oder Zymogenmengen in Frage kommen könnten: BIEDERMANN, Fermentforsch., *1*, 474 (1916). WOHLGEMUTH, Biochem. Ztsch., *94*, 213 (1919). SALLINGER, Fermentforsch., *2*, 49 (1919). BIEDERMANN, Ebenda, p. 458; Ebenda, *3*, p. 70. SCHULZ, Ebenda, p. 72 (1919). Die Meinung von DAVIS, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 115 (1915); Woch.sch. f. Brau., *32*, 226 (1915), daß Malz ein Enzym führt, die „Hemicellulase", das aus Hemicellulose Stärke bildet, ist widerlegt. — Darstellung von Amylase: FRÄNKEL, Österr. Chem.-Ztg. (1913), p. 175. SHERMAN u. SCHLESINGER, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 1617 (1913). FRÄNKEL, Sitz.ber., Ver. österr. Chem. Wien, 26. April 1913. SHERMAN u. SCHLESINGER, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 643 (1915). PETIT, Compt. rend., *161*, 39 (1915). — Messung der amylolytischen Wirkung: MONNIER, Ann. Chim. analyt., *19*, 51 (1914). BODNAR, Fermentforsch., *1*, 347 (1915). LANGE, Biochem. Ztsch., *95*, 46 (1919). FLOHIL, Journ. Ind. Eng. Chem., *12*, 677 (1920). — Relative Wirksamkeit der Amylasen: SHERMAN, Proc. Soc. Exp. Biol., *12*, 118 (1915); Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 1305 (1915). PAULETIG, Ztsch. physiol. Chem., *100*, 74. GRIMBERT, Journ. Pharm. et Chim. (7), *13*, 5 (1916). SHERMAN, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 1877 (1916); Ebenda, p. 1885. GRIMBERT, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 312 (1919). SHERMAN, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 1123 (1919); Ebenda, p. 231. HAYDEN, Amer. Journ. of Physiol., *45*, 461 (1916). — Temperatureinfluß: BIERRY u. LARGUIER DES BANCELS, Compt. rend. Soc. Biol., *77*, 146 (1914). Nach PANZER, Ztsch. physiol. Chem., *87*, 115 (1913), würde durch Erhitzen inaktivierte Diastase durch HCl- und NH_3-Behandlung eine gewisse Wirksamkeit wiedergewinnen. — COMPTON, Ann. Inst. Pasteur, *28*, 866 (1915); Proc. Roy. Soc. B, *88*, 250 u. 408 (1915). — UV-Lichtinaktivierung: CHAUCHARD, Compt. rend., *156*, 1858 (1913). Hochfrequenzströme wirkungslos: PUNNETT, Biochem. Bull., *2*, 555 (1913). Aktivitätsbeeinflussung: SWANSON u. CALVIN, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 1635 (1913). Säuren und Alkalien: GRAMENITZKY, Biochem. Ztsch., *56*, 78 (1913). PANZER, Ztsch. physiol. Chem., *86*, 401 (1913); für NO ebenda, *93*, 378 (1915). Chloride: HAWKINS, Bot. Gaz., *55*, 265 (1913). Elektrolyteinfluß: MICHAELIS, Biochem. Ztsch., *59*, 77 (1914). NaF, Zucker: DOBY, Ebenda, *67*, 166 (1914). Phenole: HEUSCH, Arch. farm. sper., *16*, 308 (1913). Einfluß von adsorbierten Niederschlägen: PORTER, Biochem. Journ., *7*, 599 (1913). Ferner: SHERMAN, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 623 (1915). ADLER, Biochem. Ztsch., *77*, 146 (1916), fand das H-Ionenoptimum bei 4,9. — Aminosäuren: ROCKWOOD, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 2745 (1917). SHERMAN, Ebenda, p. 1476. FALK, Journ. Biol. Chem., *38*, 229 (1919). KERNER u. LESSER, Biochem.

Ztsch., *102*, 284 (1920). ROCKWOOD, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 228 (1919). Stärkeverzuckerung und Phosphate: WINDISCH, Woch.sch. Brau., *30*, 533 (1913). — Über chemische Beeinflussung ferner: GERBER, Assoc. Franc. Avanc. Congrès Nîmes, 1912, p. 240, 238. KENDE, Biochem. Ztsch., *82*, 9 (1917). LANGER, Wien. klin. Woch.sch., *30*, 1260 (1917). PROMSKY, Rev. gén. Bot., *27*, 60 (1915). BERCZELLER, Biochem. Ztsch., *84*, 42 (1917). BAUMGARTEN u. LANGER, Wien. klin. Woch.sch., *30*, 1224 (1917). THOMAS, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 1501 (1917). BOKORNY, Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg., *59*, 555 (1919). SHERMAN, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 1866 (1919). — Die Hypothese von WOKER, wonach Formaldehyd Stärke spalte und als Modell der Diastase dienen könne, ist widerlegt: WOKER, Ber. chem. Ges., *49*, 2311 (1916). KAUFMANN, Ebenda, *50*, 198 (1917). WOKER, Ebenda, p. 679. JACOBY, Ebenda, *52*, 558 (1919). MAGGI, Fermentforsch., *2*, 304 (1919). WOKER, Ber. chem. Ges., *52*, 1594 (1919); Biochem. Ztsch., *99*, 307 (1919). WOHLGEMUTH, Ebenda, p. 316. JACOBY, Ber. chem. Ges., *53*, 681 (1920). MAGGI, Helv. Chim. Act., *1*, p. 433. — Wirkungsgesetz: VAN LAER, Bull. Soc. Roy. Med. Bruxell., *71*, 135 (1913). DOBY, Biochem. Ztsch., *67*, 166 (1914). MACQUAIRE, Compt. rend., *158*, 1289 (1914). — VAN LAER, Journ. f. Landw., *61*, 153 (1913), denkt sich die Amylase komplex aus einem N-haltigen unwirksamen Anteil und einem Coenzym zusammengesetzt. Vgl. auch SHERMAN, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 1790 (1913). — Dextrinierende und verzuckernde Wirkung: CHRZASZCZ, Woch.sch. Brau., *30*, 538 (1913). SHERMAN, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 1784 (1913). KAMECKI, Kosmos, Lemberg, *37*, 455 (1914). WIERZCHOWSKI, Bull. internat. Acad. Cracovie, A, Nr. 8, p. 522 (1913). Dextrinasen: GRUZEWSKA, Compt. rend., *159*, 343 (1914). EFFRONT, Ebenda, *164*, 415 (1917). — Zweienzymtheorie der Diastase: BIEDERMANN, Fermentforsch., *1*, 385 (1916). RÖSSLER, Lotos, *64*, 47 (1915). CHRZASZCZ, Biochem. Ztsch., *80*, 211 (1917). LOWARTZ, Fermentforsch., *3*, 241 (1920). — Stärkeabbau durch Diastase: MELLANBY, Journ. of Physiol., *49*, 246 (1915). Besonders SAMEC, Kolloidchem. Beih., *10*, 289 (1919). Wirkung auf native Stärkekörner: LYNST ZWICKER, Dissert. Amsterdam 1919. — Zur Frage der Reversion: BERCZELLER, Biochem. Ztsch., *84*, 37 (1917). Interferometer zur Bestimmung der Fermentwirkung: WOLFF, Chem.-Ztg., *39*, 105 (1915).

p. 445. Resorption der Reservecellulosen. Ein Enzym, welches die Furfuroide des Malzes hydrolysiert und freie Pentosen bildet: BAKER u. HULTON, Journ. Chem. Soc., *111*, 121 (1917). Nichtbestätigung der Hemicellulase von DAVIS: WINDISCH, Woch.sch. Brau., *34*, 253 (1917).

p. 449. Bildung der Reservekohlenhydrate in den Samen. Nachreife von Crataegussamen: ECKERSON, Bot. Gaz., *55*, 286 (1913). Reifende Samen: BLAGOWJESCHTSCHENSKI, Journ. russ. phys.chem. Ges., *47*, 1529 (1915). In grünen Erbsen wies BUSOLT, Journ. f. Landw., *64*, 357 (1917), Glucose, Mannit, Lävulose und Glucuronsäure nach. Über Mais: APPLEMAN, Journ. Agr. Res., *17*, Nr. 4 (1919). SPITZER, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 1212 (1919). Reifung der Gerste: LÜERS, Biochem. Ztsch., *104*, 30 (1920).

p. 453. Zuckerarten in unterirdischen Speicherorganen: Über Ipomoea Batatas: MIYAKE, Journ. Biol. Chem., *21*, 503 (1915). Ferula Sumbul: HEYL u. HART, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 432 (1916). Fusariumkranke Kartoffeln: HAWKINS, Journ. Agr. Res., *6*, 183 (1916). In Möhren Mannit und Glucose: BUSOLT, Journ. f. Landw., *64*, 357 (1917). Reduzierender Zucker in der Zuckerrübe: PELLET, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *33*, 161 (1916); *32*, 59, 156 u. 159 (1915). Anthriscus: COLIN, Ebenda, *35*, 106 (1918). Sorghum: PANTANELLI, Staz. Sper. Agr. Ital., *52*, 405 (1919). Die Glutose der Zuckerrohrmelasse: PELLET, Ann. Chim. anal. appl., *22*, 43 (1917). — Gentianose: BRIDEL, Thèse Lons-le Saulnier 1913, Journ. Pharm. et. Chim. (7), *7*, 86, 241, 289 u. 392 (1913). GUYOT, Thèse Genève 1917. BRIDEL, Compt. rend. Soc. Biol., *83*, 24 (1920); Journ. Pharm. et Chim., (7), *21*, 306 (1920); Ebenda, *10*, 62 (1914). — Polygalit aus Polygala amara und Chamaebuxus: VAN BERKHOUT, Thèse Genève 1918, vielleicht ein Methylenderivat eines Pentits. Die Althaeaschleimkohlenhydrate: FRIEDRICHS, Arch. Pharm., *257*, 288 (1919). — Inulin, Hydrolyse: VILMORIN, Bull. Soc. Chim. (4), *13*, 684 u. 1060 (1913). Physiologie: GRAFE u. VOUK, Biochem. Ztsch., *56*, 249 (1913); Chem.-Ztg., *37*, 1177 (1913). GRAFE, Biochem. Ztsch., *68*, 1 (1915). Nach SCHRÖDER, Dissert. Göttingen 1912, enthalten geköpfte Pflanzen von Helianthus annuus Inulin, normale aber niemals. — Vorkommen in Brauneria: HEYL, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 1769 (1915). Gramineenrhizome: WILLE, Dissert. Bern 1915. Asphodelus: SAVINI, Ann. di Chim. appl., *11*, 1 (1919). Nach COUVREUR, Compt. rend. Soc. Biol., *81*, 40 (1918), unterscheidet sich das Kohlenhydrat von Asphodelus, Inulenin genannt, von Inulin nur durch die Krystallisation in feinen Nadeln. Bei der Maceration der Knollen erhält man Maltose. Inulo-Coagulase nennt WOLFF, Compt. rend., *162*, 514 (1916), eine bei Cichorium und Dahlia gefundene enzymartige Substanz, die Inulin koaguliert. Die

Zwischenprodukte beim Inulinabbau, WOLFF, Ebenda, *165*, 651 (1917), erinnern an Dextrine; sie wurden als Inulide bezeichnet. Hefeextrakt wirkt nicht auf Inulin. — Vgl. auch WOLFF, Ann. Inst. Pasteur, *32*, 71 (1918). Über den Abbau und die Bildung des Inulins bei Topinambur vgl. COLIN, Compt. rend., *166*, 224 u. 305 (1918). GESLIN u. WOLFF, Ebenda, p. 428. COLIN, Ebenda, *170*, 1010 (1920); Bull. Assoc. Chim. Sucr., *37*, 121 (1919).

p. 465. Das Süßwerden der Kartoffeln: HASSELBRING u. HAWKINS, Journ. Agr. Res., *3*, 331 (1915). WATERMAN, Chem. Weekbl., *13*, 122 (1916). Für Bataten-knolle: HASSELBRING, Journ. Agr. Res., *5*, 543 (1915). Kartoffel: APPLMAN, Bot. Gaz., *61*, 265 (1916). Saccharosebildung bei Trocknen von Kartoffeln: WATERMAN, Chem. Weekbl., *16*, 1230 (1919). Stärkeumsatz: HUIZINGA, Ebenda, *12*, 268 (1915). Amylase der Kartoffel: DOBY, Biochem. Ztsch., *68*, 191 (1915). Stärkebildung in den unterirdischen Teilen krautartiger Pflanzen: ARBAUMONT, Bull. soc. bot., 1914, p. 347. —

p. 469. Die Saccharose in der Zuckerrübe: VIVIEN, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *31*, 164 u. 501 (1913). URBAN, Bot. Zentr., *125*, 344 (1913). CASSELL, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *30*, 869; *31*, 563 (1914). LEVALLOIS, Ebenda, *31*, 903 (1914). BODNAR, Bot. Zentr., *126*, 644 (1914). STOKLASA, Blätt. f. Zuckerrübenanbau, *21*, 39 (1914). — Bestimmung: PELLET, Österr.-Ung. Ztsch. Zuckerind., *42*, 522 (1913). SAILLARD, Compt. rend., *160*, 31 (1915). Ferner: BODNAR, Biochem. Ztsch., *69*, 245 (1915). COLIN, Compt. rend., *159*, 687 (1914). Erscheinen von reduzierendem Zucker an Stelle der Saccharose bei Gefrieren und Wiederauftauen der Rübe: SAILLARD, Compt. rend., *160*, 360 (1915). — Invertinverteilung: COLIN, Ebenda, p. 777. — Invertzucker: DAVIS, Journ. of. Agr., *7*, 327 (1916). Rolle des Kaliums: STOKLASA, Beitr. z. Kenntnis der Ernährung der Zuckerrübe, Jena 1916. Die Zuckerbildung während des Wachstums: SAILLARD, Mon. sci. (5), *6*, 121 (1916). PELLET, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *32*, 159 (1915). MALPEAUX, Ebenda, *33*, 180 (1916). Zuckerverlust bei Lagern: BARTOSCH, Ztsch. Zuckerind. Böhm., *42*, 38 (1917). COLIN, Rev. gén. Bot., *28*, 289 u. *29*, 21 (1917), nimmt an, daß sowohl Saccharose als Hexose aus den Blättern in die Wurzel abwandern.

p. 472. Kohlenhydrate in Sproßorganen usw. Mannit in Delphiniumarten: HEYL, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 880 (1913). Im Phaseolus, Blumenkohl: BUSOLT, Journ. f. Landw., *61*, 153 (1913); *62*, 117 (1914). — Ahornzucker: SNELL, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 301 (1914). NEGER, Hannov. land- u. forst-w. Ztg., *70*, 145 (1917). — Palmensaft von Nipa: PRATT, The Philippine Journ. Sci., *8*, A, 377 (1913). In Savoyerkohl Glucuronsäure, Glucose, Fructose und Mannit: BUSOLT, Journ. Landw., *62*, 117 (1914). Kohlenhydrate bei Menyanthes: BRIDEL, Journ. Pharm. et Chim. (7), *7*, 529 (1913). Bodenständige Stengel und Blattstiele: HAMMERS, Dissert. Göttingen 1912. Knospen von Prunus persica und armeniaca: MANARESI, Staz. Sper. Agr. Ital., *47*, 158 (1914). Moruszweige: PIGORINI, Arch. di farm. sper., *23*, 187 (1917). Unvergärbarer Zucker und Glutose in der Zuckerrohrmelasse: PELLET, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *34*, 312 (1917). MULLER, Ebenda, *35*, 95 (1917). PELLET, Ann. chim. analyt., *22*, 43 (1917). — Stärkegehalt von Reisig: LUCKS, Landw. Jahrb., *53*, 585 (1919). WISSELL, Ebenda, p. 617. Winterknospen einheimischer Laubhölzer: BRAUNSCHEIDT, Dissert. Göttingen 1916. Das Volum des Speichergewebes im Holz bestimmte HABERLANDT, Berlin. Akad. 1915, 14. Sitzung vom 11. März, mit etwa $^1/_5$—$^1/_4$ des Gesamtquerschnittes. — Gallen: STOCKERT u. ZELLNER, Ztsch. physiol. Chem., *90*, 495 (1914), fanden in Gallen von Cynips quercifolii viel mehr reduzierenden Zucker als im Blatt, besonders bei wasserreichen Gallen; andere Gallen enthielten weniger Zucker als die Zweige. — Einfluß des Schneidens der Weinrebe: VIDAL, Compt. rend. *158*, 881 (1914). — Blutungssaft der Bäume: NEGER, Naturwiss., *5*, 119 (1917). Palmensaft: BROWNING, Journ. Soc. Chem. Ind., *35*, 1138 (1916). BACHILLI, Ann. di chim. appl., *3*, 101 (1915). — Über Sorghum: BERTHELOT, Compt. rend., *166*, 907; Ebenda, p. 824 (1918). — Im Gewebebrei von Sprossen von Acer saccharinum nahm BLOOR, Journ. Amer. Chem. Soc., *34*, 534 (1912), Verwandlung von Äpfelsäure in Zucker an. — Die jährliche Wandlung der N-freien Reserven der Holzpflanzen behandelt ANTEVS, Arkiv f. Bot., *14*, Nr. 16 (1916). Über Birkenholz: RUBNER, Arch. Anat. u. Physiol., 1915, p. 71. Verdaulichkeit der Zellwände des Holzes: HABERLANDT, Sitz.ber. preuß. Akad. 1915, 21. Okt. Nach LINSBAUER, Wien. Akad., Sitzung vom 22. April 1920, wäre die Gefäßglucose FISCHERS der Hauptsache nach nicht auf Glucose zu beziehen, sondern auf andere reduzierende Körper in den Zellmembranen.

p. 478. Stärke in Laubblättern: NEGER, Naturwiss., *3*, 407 (1915). Zur Jodprobe: MEISLING, Bot. Tidskr., *34*, 68 (1915). NAUMANN, Bot. Notis., p. 197. — Nach NEGER, Naturwiss. Ztsch. Land- u. Forstw., *13*, 370 (1915) bei Evonymus japonica auf 1 qm Blattfläche 44,6 g Stärke entfallend. Überwiegen der Saccharose: GAST, Ztsch. physiol. Chem., *99*, 1 (1917). Coniferennadeln: KRACHT, Beih. bot. Zentr., *34*,

I, 493 (1917). KIRCHHOFF, Dissert. Göttingen 1913. Futterwert guten Wiesenheues beträgt nach MAYR, Forstwiss. Zentr., *40*, 161, pro 100 kg den Wert von 40,5 kg Stärke, bei Laubheu sogar von 41,65 kg Stärke. — Blätter von Morus morgens und abends: PIGORINI, Acc. Linc. (5), *23*, II, 433 (1914). Kohlenhydrate während der Blattentwicklung: MICHEL-DURAND, Compt. rend., *156*, 1926 (1913). Blattgelenke: SIBURG, Dissert. Göttingen 1913. ECKMANN, Dissert. Göttingen 1916. — Saccharophylle Pflanzen: Orchis, KEEGAN, Chem. News, *112*, 295 (1915). Zur Frage vorkommender wasserlöslicher Polysaccharide: KYLIN, Ztsch. physiol. Chem., *101*, 77 (1918). — Wechselseitiger Übergang Stärke—Fett: HAGEN, Beitr. zur allg. Bot., I, 261 (1916). ENGEL, Dissert. Göttingen 1915. Zur Kritik des Fettvorkommens: A. MEYER, Ber. dtsch. bot. Ges., *36*, 5 (1918). — Diastase bei Piper Betle: MANN, Mem. Dep. Agr. India (3); Chem. Ser., p. 17 (1913). Medicagoblätter: JACOBSON, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 2170 (1914). Nicotiana: OOSTHUIZEN, Ebenda, *35*, 1289 (1913). Noch die abgefallenen Blätter enthalten Enzym: DEZANI, Staz. Sper. Agr. Ital., *46*, 294 (1913). Luzernenheu: SHUEY, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 910 (1914). Tee: SAWAMURA, Bull. Imp. Centr. Agr. Exp. Sta. Japan, *2*, 75. Hemmung durch Kupfersalz: LANGER, Wien. klin. Woch.sch., 1917, Nr. 40. Maltase in Laubblättern: DAVIS, Biochem. Journ., *10*, 31 (1916). DAISH, Ebenda, p. 49. — Zuckerarten: Nach POWER u. TUTIN, Chem. Zentr. 1906, II, p. 1623, enthält das Kraut von Grindelia robusta anscheinend l-Glucose. Die „Tabacose“ von AMPOLA ist wahrscheinlich Fructose: TRAETTA MOSCA, Gazz. chim. ital., *43*, II, 428 (1913). Saccharose in allen Ericaceen: BOURQUELOT, Journ. Pharm. et. Chim. (7), *8*, 158 (1913). Zuckerbestimmung in Blättern: KLUYVER, Dissert. Delft 1914. Inulin kann nach GRAFE u. VOUK, Chem.-Ztg., *37*, 1177 (1913), direkt im Anschluß an den Assimilationsvorgang statt Stärke entstehen. — Zuckervorkommen ferner: Nymphaea: KEEGAN, Chem. News, *111*, 289 (1915). Zuckerrübenblatt: DAVIS, Journ. Agr. Sci., *7*, 255 (1916). — Solanum tuberosum: DAVIS, Ebenda, p. 352. Phalaris: KEEGAN, Chem. News, *112*, 203 (1915). Castanea enthält ein bisher unbekanntes Polysaccharid: CURTIUS u. FRANZEN, Sitz.ber. Heidelberg. Akad. 1916, p. 18. — Saccharose bei Papaver: KEEGAN, Chem. News, *113*, 85 (1916). DAVIS, Internat. agr.techn. Rdsch., *7*, 404 (1916). Zostera: RÖRDAM, Jahresber. landw. Hochschul. Kopenhagen 1917, p. 107. Bestimmung von Zuckergemischen: WILSON, Biochem. Journ., *10*, 504 (1916). Adonis vernalis: HEYL, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 436 (1918). Empetrum: VAN ITALLIE, Pharm. Weekbl., *55*, 709 (1918). Wasserlösliche Kohlenhydrate der Laubblätter: KYLIN, Ztsch. physiol. Chem., *101*, 255 (1918). Hakea laurina: BOURQUELOT, Compt. rend., *168*, 414 (1919). Ungleiche Ausnutzung von Glucose und Lävulose in Blättern etiolierter Pflanzen: COLIN, Compt. rend., *168*, 697 (1919). — Blätter von Xerophyten: ZELLNER, Ztsch. physiol. Chem., *104*, 2 (1916). SPOEHR, Carnegie Inst. Washingt. 1919, Publ. 287. MAC DOUGAL, Plant World, *21*, 245 (1919). Succulenten: BRANHOFER u. ZELLNER, Ztsch. physiol. Chem., *109*, 12 (1920). — Sedoheptose, neu aus Blättern von Sedum spectabile: LA FORGE, Journ. Biol. Chem., *30*, 61 (1917). — Invertin der Kartoffelblätter: DOBY, Biochem. Ztsch., *71*, 495 (1915). — Inulinbildung bei Helianthus tuberosus nicht in den Blättern: COLIN, Compt. rend., *166*, 224 (1918). — Blattgallen: ZELLNER, Ztsch. physiol. Chem., *101*, 255 (1918); Ebenda, *109*, 166 (1920).

p. 489. Stärke in den Blütenorganen bei Malva, die Veränderungen während der Frucht- und Samenbildung: WOYCICKI, Kosmos, Lemberg, *38*, 1244 (1913). Saccharose der Blüten von Bassia latifolia: HAPPE, Arb. pharm. Inst., Berlin, *10*, 80 (1913). — Pollenanalysen. Ambrosia: HEYL, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 1470 (1917); Journ. Biol. Chem., *35*, 415 (1918). Über Stärkepollen und die Hypothese von LIDFORSS: TISCHLER, Ztsch. f. Bot., *9*, 417 (1917). KYLIN, Ark. f. Bot., *15*, Nr. 17 (1918).

p. 490. Kohlenhydrate bei Früchten. Reifung der Banane: SURY, Chem.-Ztg., *34*, 463 (1910). REICH, Ztsch. Unt. Nahr., *22*, 208 (1911). GORE, Journ. Agr. Res., *3*, 187 (1914). Reifung der Florida-Orange: MAC DERMOTT, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 834 (1913). — Tomate: SETTIMJ, Arch. farm. sper., *24*, 345 (1917). — Über die transitorische Stoffspeicherung in den Hülsen von Phaseolus: SCHELLENBERG, Ber. Schweiz. bot. Ges. 1916, p. XXV. — Traubenzuckerbestimmung in Früchten: LYON, Journ. Amer. Chem. Soc., *28*, 998 (1906). — Analysen. Crataegus: ARMSTRONG, Chem. News, *107*, 280 (1913). MARSTON, Ebenda, *110*, 310 (1914). Ilex americana: CARHART, Ebenda, p. 243. Symphoricarpus racemosa: SMITH, Ebenda, p. 266. Arbutus Unedo: SANI, Acc. Linc. (5), *22*, I, 884 (1913). MOHORCIC, Arch. Hyg., *86*, 248 (1917). Viele Analysen tropischer Früchte bei PRATT, The Philippine Journ. Sci., *8*, A, 59 (1913). Clintonia borealis: SLIPPY, Chem. News, *111*, 2 (1915). Tamarindensirup: TABER, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 607 (1915). Anona: CUTOLO, Staz. Sper. Agr. Ital., *48*, 889 (1915). Obstanalysen: RUBNER, Arch. Anat. u. Physiol. 1915, p. 240. Vaccinium corymbosum: HARRIS u. THRAMS, Chem. News, *114*, 73 (1916). Smilax rotundifolia: POGERS, Ebenda, p. 172. Rohrzucker in Weinbeeren: GORE, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 333 (1916). ALWOOD, Ebenda, p. 334. Asparagus: HEHNER, Chem. News, *116*, 296 (1917). Citrus

decumana: Zoller, Journ. Ind. Eng. Chem., *10*, 364 (1918). Arctostaphylos Uva Ursi: Shippee, Chem. News, *117*, 254 (1918). Balanites aegyptiaca: L. R., Rev. gén. sci. pur. et appl., *30*, 702 (1919).

p. 494. Heterotrophe Phanerogamen: Nach Wosolsobe u. Zellner, Monatsh. f. Chem., *35*, 1511 (1914), ist Orobanche reich an Mannit; in dem verdickten Basalteil reichlich Zucker u. Stärke, nach Art von Speicherorganen. Lathraea enthält Mannit und Amylodextrinstärke, letztere auch in Monotropa und Cuscuta. Neottia enthält ein salepartiges Kohlenhydrat: Zellner, Anzeig. Wien. Akad., *26*, 443 (1913). Enzyme von Lathraea: Grewing, Journ. wiss. u. prakt. Vet. med., *7* (1913). — Über die Balanophoracee Mystropetalon: Harvey-Gibson, Transact. Linn. Soc. (2), *8*, Pt. 4, p. 143 (1913). Ferner Zellner, Sitz.ber. Wien. Akad., IIb, *128*, 37 (1919); Mon. f. Chem., *40*, p. 293. — Über Striga: Heinricher, Zentr. Bakt., II, *46*, 541 (1916).

p. 497. Zuckerresorption durch Wurzeln: Gain u. Jungelson, Compt. rend., *160*, 142 (1915). Ravenna, Atti Acc. Lincei, *25*, 649 (1916). Buckner u. Kastle, Journ. Biol. Chem., *29*, 209 (1917). Colin, Compt. rend., *168*, 697 (1919). Molliard, Compt. rend. Soc. Biol., *83*, 138 (1920). Resorption anderer Kohlenstoffquellen: Kryz, Ztsch. Pfl.krankh., *23*, 34 (1914), wies die Aufnahme von Vaselineöl durch die Wurzeln von Balsaminen nach. Dasselbe wurde in den Intercellularen gespeichert, die Pflanzen nahmen ein gelbliches Aussehen an. Die Transpiration war unterdrückt. Mit Petroleum vollzog sich dieser Vorgang noch rascher. — Organische Ernährung: Czapek, Naturwiss., *8*, 226 (1920). Bokorny, Biochem. Ztsch., *94*, 78 (1919); Ebenda, *71*, 321 (1915); Pflüg. Arch., *163*, 27 (1915); Biol. Zentr., *36*, 385 (1916); Zentr. Bakt., II, *47*, 301 (1917); Arch. f. Anat. u. Physiol. 1916, p. 255. Lichteinfluß: Besteiro, Compt. rend., *168*, 467 (1919). Zur Humusfrage: Molliard, Rev. gén. Bot., *27*, 1 (1915). Inoculation verschiedener organischer Stoffe: Ravenna, Atti Acc. Linc., *25*, 649 (1916). Ciamician u. Ravenna, Gazz. chim. ital., *48*, I, 253 (1918). Ernährung durch organische Säuren: Ravin, Ann. sci. nat. (9), *18*, 289 (1913).

p. 501. Zuckersecretion. — Extranuptiale Nectarien von Adenia: Tropea, Ann. of Bot., *10*, 5 (1912). Fermente des Bienenhonigs: Gothe, Ztsch. Unt. Nahr., *28*, 275 (1914). Das Invertin dürfte teilweise pflanzlicher Herkunft sein. — Honigtaubildung von Nicotiana: Inglese, Boll. Techn. Coltiv. Tabacchi, *10*, 255 (1911). In Manna von Fraxinus excelsior, erzeugt durch Psyllopsis fraxini, fand Juel, Svensk. Bot. Tidskr., *7*, H. 2 (1913), Trehalose und Saccharose. — Zur Anatomie der extranuptialen Nectarien: Nieuwenhuis, Rec. trav. bot. Néerland., *11*, 291 (1914). — Honigtau: Heinz, Bot. Zentr., *137*, p. 6. Bei Populus fand Tanret, Compt. rend., *169*, 873 (1919), Melezitose, welche ein Produkt der Blattläuse zu sein scheint. — Ölbaum-Manna: Battandier, Journ. Pharm. et. Chim. (7), *13*, 105 (1916). In der Manna von Pseudotsuga taxifolia 75—83% Melezitose nach Hudson, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 1456 (1918); *42*, 116 (1920).

p. 512. Gaswechsel bei der Kohlensäureassimilation. Kohlensäurebestimmung in der Luft: Doherty, Chem. News, *109*, 281 (1914). Boltzmann, Ztsch. biol. Tech., *3*, 315 (1914). Frederick, Journ. Soc. Chem. Ind., *35*, 96 (1916). Higgins, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 68 (1917). In Wasser: Kolthoff, Chem. Weekbl., *14*, 780 (1917). Tillmans, Ztsch. Unt. Nahr., *33*, 289 (1917). Seewasser: Morgulis, Journ. Biol. Chem., *24*, 31 (1916). Mc Clendon, Journ. Biol. Chem., *30*, 259 (1917). Vgl. auch Winkler, Ztsch. angew. Chem., *53*, 746 (1914). Mikrogasanalyse: Guye u. Germann, Compt. rend., *159*, 154 (1914). — Einfluß von Kolloiden und feinen Suspensionen auf die Löslichkeit von Gasen in Wasser: Findlay u. Williams, Journ. Chem. Soc., *103*, 636 (1913). — Die Gasbewegung in den Blättern: Slogteren, Dissert. Groningen 1917. Wasserpflanzen: Chambers, 23. Rep. Mo. Bot. Gard. 1912. Brown, Philippine Journ. Sci., *8*, 1 (1913). Wässerige Kohlensäurelösung: Strohecker, Ztsch. Unt. Nahr., *31*, 121 (1916). Kendall, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 1480 (1916). Der Gaswechsel bei Nereocystis: Zeller u. Neikirk, Puget Sound Marine Stat., Publ. I, *5*. p. 25. Frye, Ebenda, p. 85. Nach Langdon, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 149 (1917), enthält das Gasgemisch in den Blasen dieser Alge auch CO. — Die mikrochemische Methodik zum Sauerstoffnachweis: Molisch, Mikrochemie der Pflanze, Jena 1913, p. 86. Blasenzählmethode: Kniep, Jahrb. wiss. Bot., *56*, 460 (1915). — Sauerstoffbestimmung: Henrich, Ber. chem. Ges., *48*, 2006 (1915). Banco, Chem.-Ztg., *41*, 162 (1917). Bruhns, Ebenda. — Kohlensäurezufuhr durch die Wurzeln: Pollacci, Bull. soc. bot. ital. 1912. Ravenna, Bios, *1*, 403 (1913). Wasserpflanzen: Brown, Philipp. Journ. Sci., *8*, Sect. C, 1 (1913). Kniep, Handwörterbuch d. Naturwiss., *7*, 781 (1912). — Fällung von Eisen am Licht durch grüne Wasserpflanzen: Molisch, Sitz.ber. Wien. Akad., *109*, 959 (1913). — Erhöhte Kohlensäurezufuhr: H. Fischer, Gartenflora, *63*, 125 (1914). Klein u. Reinau, Chem.-Ztg., *38*, 545 (1914). Kisselew, Beih. Bot. Zentr., *32*, I, 86 (1914). Fischer, Jahresber. angew. Bot., *11*, 1 (1913). Winter, Gartenflora

62, 402 (1913). Ewert, Ebenda, *65*, 185 (1916). Fischer, Ebenda, p. 232; Zentr. Bakt., II, *48*, 515 (1918); Gartenflora, *68*, 165 (1919); Naturwiss., *8*, 413 (1920); Angew. Bot., *1*, 138 (1919). Fr. Riedel, Tonind.-Ztg., *43*, 607 (1919); Mitteil dtsch. Landw. Ges., 1919, p. 427; Stahl und Eisen, *39*, 1497 (1919). Gerlach, Mitteil. dtsch. Landw. Ges. 1919. Berkowski, Umschau, *21*, 190 (1917). Gehring, Ebenda, *23*, 809 (1919). Claassen, Chem.,-Ztg., *44*, 585 (1920). — Der Wert der aus humosem Boden sich entwickelnden Kohlensäure: Bornemann, Kohlensäure und Pflanzenwachstum, Berlin 1920. Reinau, Kohlensäure und Pflanzen, Halle 1920, schließt in seiner „Kohlensäurerest-theorie", daß die Quantität der Luftkohlensäure nicht die der Pflanze zur Verfügung stehende sei, sondern die unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht mehr ausnutzbare Menge.

p. 524. Die diurnale Entsäuerung der Succulenten könnte mit einer Photolyse der Äpfelsäure zusammenhängen: Spoehr, Biochem. Ztsch., *57*, 95 (1913). Neuberg, Ebenda, *67*, 63 (1914). Wassergehalt und Säure bei Succulenten: Long, Carnegie Inst. Yearbook, Nr. 13, 1914, p. 91.; The Plant World, *18*, 261 (1915). Pufferprozesse dabei: Hempel, Compt. rend. Carlsberg, *13*, 1 (1917). Acidität bei Rheum: Steinmann, Ztsch. f. Bot., *9*, 1 (1917). Cacteen: Richards, Carnegie Inst. Publ., *209*, 1915.

p. 527. Kohlensäurekonzentration: Berkowski, Umschau, *21*, 190 (1917). Block, Dtsch. Zuckerind., *44*, 399 (1919). Riedel, Stahl und Eisen, *39*, 1497 (1919).

p. 531. Lichteinfluß. Die Leistung ergrünender Blätter: Willstätter, Sitz.ber. preuß. Akad., 1915, *36*, p. 524. Briggs, Proc. Roy. Soc., *91*, B, 249 (1920). — Lichtquellen: Sierp, Biol. Zentr., *38*, 221 (1918). Neonlicht: Echtermeyer, Ber. d. Gartenlehranst. Dahlem 1916/17, p. 76, 1918. — Kontinuierliche Beleuchtung: Gerlach, Mitteil Kais. Wilhelm Inst. Bromberg, *4*, 368 (1913). Coupin, Compt. rend., *170*, 403 (1920). — Assimilationsenergie bei verschiedener Lichtintensität: Rosé, Ann. sci. nat. (Bot.), *17*, 1 (1914). Beschattungseffekt: Hasselbring, Bot. Gaz., *57*, 257 (1914). Zahlenangaben über die Assimilation bei Licht- und Schattenpflanzen bei Boysen-Jensen, Bot. Tidskr., *36*, 219 (1918). Quantitatives Verhältnis zwischen Lichtintensität und Assimilation: Brown u. Heise, Philippine Journ. Sci. C, Bot., *12*, 85, 1917. Zementstaubwirkungen: Young, Biochem. Bull., *5*, p. 95. — Chlorophyllbildung und Licht. Maximum bei Band I des Chlorophyllspektrums: Dangeard, Bull. soc. bot., *59*, 466 (1913). Minimum in Grün: A. Schmidt, Beitr. z. Biol. d. Pfl., *12*, 269 (1914). Nach D. Iwanowski, Ber. bot. Ges., *32*, 433 (1914), rührt die starke Absorption des Blattauszuges im Blau von den gelben Pigmenten her. Die Chlorophylle absorbieren nur unbedeutend. Die Rolle der gelben Pigmente würden in einem Schutz der grünen bestehen. Grüne Pflanzen sind nicht an das diffuse Licht, sondern an die direkte Besonnung angepaßt. Die Stärkebildung im Spektrum neuerlich genau geprüft von Ursprung, Ber. dtsch. bot. Ges., *35*, 44 (1917); Ebenda, *36*, 86 (1918). Die Absorptionskurve kann tatsächlich weitgehend mit der Assimilationskurve zur Deckung gebracht werden. Vgl. auch Ursprung, Verh. Schweiz. Naturf. Ges., Jahresvers. 1917, Zürich, p. 230 (1919). Methodisches bei Laurens u. Hooker, Amer. Journ. of Physiol., *44*, 504 (1917). — Für die biologischen Verhältnisse der alpinen Vegetation: Marg. Henrici, Verhandl. Nat. Ges. Basel, *30*, 43 (1918); Dissert. Basel 1918. — Über Farbenfilter: Christiansen, Ann. d. Physik, *23*, 298; *24*, 439. Pringsheim, Ber. bot. Ges., *37*, 184 (1919). — Farbe und Polarisation des Himmelslichtes: Gockel, Ann. d. Physik (4), *56*, 617 (1918). — Einwirkung von UV-Strahlen; dieselben passieren viele Blätter leichter als Glas: Dangeard, Compt. rend., *158*, 369 (1914). Ergrünen beschleunigt: Stoklasa, Ztsch. Pfl.krankh., *24*, 193 (1914). — Ferner: Schanz, Pflüg. Arch., *170*, 646 (1918); Arch. Ophthalmol., *96*, 172 (1918); Biol. Zentr., *38*, 283 (1918). Ursprung u. Blum, Ber. bot. Ges., *35*, 385 (1917), bringen kritischere Angaben. — Assimilation der Meeresalgen: Kniep, Intern. Rev. Hydrobiol., *7*, 1 (1914). Plaetzer, Verh. phys.med. Ges. Würzburg, *45*, 31 (1917). Über die Kalkfällung: Reichard, Kolloid-Ztsch., *18*, 195 (1916). — Temperaturkoeffizient der Kohlensäureassimilation: van Amstel, Rec. trav. bot. néerland., *13*, 1 (1916). Brown u. Heise, Philippine Journ. Sci., C, Bot., *12*, 1 (1917). Dieselbe Größenordnung wie bei photochemischen Koeffizienten.

p. 543. Wassergehalt: Miller, Journ. Agr. Res., *10*, 11 (1917). — Lebensalter: Benedict, Cornell Univ. Agr. Exp. Sta., Coll. of. Agr. June 1915, Mem. 7, p. 281; Internat. agr.techn. Rdsch., *7*, 743 (1916). — Spezifische Assimilationsenergie: H. Fischer. Ber. bot. Ges., *37*, 280 (1919). — Gymnosporangiumkranke und gesunde Blätter: Reed, Ann. Rep. Va, Pol. Inst. Agr. Exp. Sta. 1911/12, p. 91. — Parasiten: Heinricher, Ber. bot. Ges., *33*, 245 (1915); Zentr. Bakt., II, *46*, 541 (1916). Neottia: F. Weber, Ber. bot. Ges., *38*, 233 (1920). — Beziehungen der Assimilationsleistung zum Magnesiumgehalt: André, Compt. rend., *162*, 563 (1916). — Herabsetzung der Kohlensäureassimilation durch geringe Chloroformmengen: Körösy, Ztsch. physiol. Chem., *93*, 145 (1914). — Wasserstoffionenkonzentration: Saunders, Proc. Cambridge Phil.

Soc., *19*, Part 6, p. 315 (1920). Schwefeldioxydeinfluß: WIELER, Ber. bot. Ges., *34*, 508 (1916). — Die Stärkeökonomie der grünen Pflanze: NEGER, Naturwiss. Ztsch. Land- u. Forstw., *13*, p. 370. Zur angeblichen Fettspeicherung grüner Blätter: A. MEYER, Ber. bot. Ges., *36*, 5 (1918). — Schätzungen der jährlichen Gesamtproduktion der grünen Pflanzendecke der Erde bei SCHROEDER, Naturwiss., *7*, 8 (1919); Ebenda, p. 976. — Zur Blattbiologie. Verteilung der Stomata über die Blattspreite: ESPE, Dissert. Göttingen 1911. Schwankungen stomatärer Öffnungsweite: STEIN, Dissert. Jena 1913. Spaltöffnungsbau: HRYNIEWIECKI, Acad. Sci. Cracovie 1912, p. 52 u. 585. Blattwachstum bei verschiedener Lichtintensität: SHANTZ, Bull. U. S. Dep. Agr. Anim. Ind. Circ., Nr. 279 (1913). Differenzen zwischen Blattspitze und Basis: PAULMANN, Flora, *107*, 227 (1914). Lichteinfluß auf etiolierte Blätter: SCHÖNFELD, Beitr. Biol. d. Pfl., *12*, 351 (1914). Altern der Blätter: G. MÜLLER, Dissert. Göttingen 1913. TH. SCHMIDT, Dissert. Göttingen 1912. Spektrophotometrische Untersuchungen im Walde: KNUCHEL, Mitteil. Schweiz. Zentr. Anat. forstl. Vers.wes., *11*, 1 (1914). Schattenpflanzen: LÄMMERMAYER, Jahresber. Staatsrealgymn. Graz 1913/14, p. 3. Luftbewegung und Beleuchtung des Laubes: WIESNER, Ber. bot. Ges., *32*, 559 (1914); Sitz.ber. Wien. Akad., *123*, I, 895 (1914). — Zur Physiologie der Stomata ferner: HAMORAK, Ebenda, *124*, I, 447. HEILBRONN, Ber. bot. Ges., *34*, 22 (1916). WEBER, Ebenda, p. 174. VOSS, Beih. bot. Zentr., *33*, I, 71 (1916). ERBAN, Ber. bot. Ges., *34*, 880 (1916). STALFELT, Svensk. Bot. Tidskr., *10*, p. 37. HAGEN, Dissert. Berlin 1916. LINSBAUER, Naturwiss., *6*, 85 (1918). — Die Wegsamkeit der Laubblätter für Gase, vgl. die interessante Studie NEGERS, Flora *111/112*, 152 (1918). — Sonnen- und Schattenblätter: HESSMER, Dissert. Halle 1914. Spektrophotometrie im Walde: ENGLER, Naturwiss. Ztsch. Forst- u. Landw., *14*, 77 (1916). Der tropische Urwald: FABER, Jahrb. wiss. Bot., *56*, 197 (1915). Steppenpflanzen: ILJIN, Journ. Ecol., *4*, 65 (1916). Einheimische Xerophyten: GANTE, Dissert. Jena 1916. — Die Bildungsstärke der grünen Blätter: NEGER, Naturwiss., *3*, 407 (1915). Herstellung von Photographien auf einem Laubblatt mit Hilfe der Jodstärkereaktion: MOLISCH, Sitz.ber. Wien. Akad., *123*, I, 923 (1914).

p. 550. Bau der Chloroplasten: PONOMAREW, Ber. bot. Ges., *32*, 483 (1914). SCHERRER, Flora, *107*, 1 (1914). BUSCALIONI, Boll. Accad. Catania, *25* (2a), 1912, 23 (1912). Algenchromatophoren: GUILLIERMOND, Compt. rend. Soc. Biol., *75*, 85 (1913). Pyrenoide: MC ALLISTER, Amer. Journ. Bot., *1*, 79 (1914). Individualität der Plastiden: SAPĚHIN, Ber. bot. Ges., *31*, 321 (1913). SCHERRER, Ebenda, p. 493. BOROVIKOV, Bull. Jard. bot. Pierre le Grand, *14*, 426 (1914). SAPĚHIN, Arch. Zellforsch., *13*, 319 (1914). Typische Größe: MÖBIUS, Ber. bot. Ges., *38*, 224 (1920). Chloroplastenverlagerung: BORESCH, Ztsch. f. Bot., *6*, 97 (1913). SENN, Act. soc. helv. sci. nat. sess. Genève *1915*, 203 (1916). SAUVAGEAU, Compt. rend., *165*, 158 (1917). SENN, Verh. Naturf.Ges. Basel, *28*, 104 (1916). — Chloroplastenbildung: MEVES, Ber. bot. Ges., *34*, 333 (1916). GUILLIERMOND, Compt. rend., *164*, 232 (1917). MOTTIER, Ann. of Bot., *32*, 91 (1918). — Zur Chondriosomenfrage: SCHMIDT, Ztsch. f. Bot. (1914), p. 437. SAPĚHIN, Untersuchung über die Individualität der Plastide, Odessa 1913. GUILLIERMOND, Arch. Anat. Micr., *14*, 309 (1914). LÖWSCHIN, Ber. bot. Ges., *32*, 266 (1914). GUILLIERMOND, Ebenda, p. 282. CAVERS, New Phytolog., *13*, 96 (1914). MOREAU, Bull. soc. bot., *61*, 139 (1914). KULL, Anat. Anzeig., *45*, 153 (1913). PENSA, Ebenda, *43*, 623 (1913). GUILLIERMOND, Anat. Anzeig., *41*, 566 (1914); Compt. rend. Soc. Biol., *74*, 1280 (1913); Ebenda, *76*, 567 (1914). MAXIMOW, Anat. Anzeig., *43*, 241 (1913). HIRSCHLER, Ztsch. wiss. Mikr., *32*, 168 (1915). BERTRAND, Bibliogr. anat., *23*, 304 (1913). GUILLIERMOND, Rev. gén. Bot., *27*, 193 (1915). BANG u. SJÖVALL, Zieglers Beitr., *62*, p. 1. SCHNEIDER, Naturwiss. Woch.sch., *11*, 225 (1912). GUILLIERMOND, Compt. rend. Soc. Biol., *75*, 646 (1913); Anat. Anzeig., *44*, 337 (1913). MOREAU, Compt. rend. Soc. Biol., *77*, 538 (1914); *76*, 421 (1914); *78*, 171 u. 143 (1915). JANSSENS, La Cellule, *28*, 448 (1913). BEAUVERIE, Compt. rend. Soc. Biol., *76*, 359 (1914); Compt. rend., *158*, 798 (1914). LEWIS, Amer. Journ. Anat., *17*, 339 (1914/15). GUILLIERMOND, Compt. rend., *164*, 407 u. 643 (1917); Ebenda, *166*, 222 u. 958 (1918). MIRANDE, Ebenda, *165*, 641 (1917). DANGEARD, Ebenda, *166*, 439 (1918). MIRANDE, Ebenda, *168*, 528 (1919). — Fetttröpfchen und „Assimilationssecret“ von A. MEYER: MEYER, Ber. bot. Ges., *35*, 586 u. 674 (1918); Ebenda, *36*, 235 (1918). — Vergilben: A. MEYER, Flora, *111*, 85 (1918). — Reduktion von Silbernitrat: MOLISCH, Anzeig. Wien. Akad., 1918, p. 291; Sitz.ber. I, *127*, 449 (1918). CZAPEK, Ber. bot. Ges., *38*, 246 (1920). Chlorobium limicola ist nach NADSON, Bull. Jard. Pétersbourg, *12*, 55 (1914), eine Mikrobe mit echtem Chlorophyll, die aber im Licht nicht Sauerstoff ausscheidet. — Erbliche Variationen der Chlorophyllausbildung beim Getreide: NILSSON-EHLE, Ztsch. indukt. Abst.lehre, *9*, 289 (1913). Albicante Blätter: VESTERGAARD, Tidskr. Planteavl., *21*, 151 (1914), Kopenhagen. Weißblättrigkeit durch Kältewirkung: GASSNER, Ber. bot. Ges., *33*, 478 (1915). — Isomere gelbe Farbstoffe im Chlorophyllkorn: Rhodoxanthin, isomer zu Caroten, verbreitet: MONTEVERDE u. LUBIMENKO, Bull. Ac. St. Pétersbourg (1913), p. 1105. LUBI-

MENKO, Compt. rend., *158*, 510 (1914). — Rote Grana in Chloroplasten: ROTHERT, Bull. Ac. Cracovie 1914. — Carotenartige Pigmente von Luftwurzeln: HRYNIEWIECKI, Kosmos, Lemberg, *38*, 1486 (1913). Rolle der gelben Pigmente als Lichtschutz: IWANOWSKI, Ber. bot. Ges., *31*, 613 (1913); in Hydathoden von Ficus javanica: MOLISCH, Ber. bot. Ges., *34*, 66 (1916). — Chlorose: MAZÉ, Compt. rend., *155*, 435 (1912); *157*, 495 (1913). CHANCRIN, Journ. Agr. pract., *1*, 683 (1913). Anorganische Eisenverbindungen im Chloroplastenstroma: MOORE, Proc. Roy. Soc., B, *87*, 556 (1914). Sehr mangelhafte Chlorophyllbildung bei Magnesiaentziehung: MAMELI, Atti soc. ital. Progr. sci. *5* (1912); Atti Ist. Bot. Pavia (2), *15*, 151 (1913). — Panaschüre: KOKETSU, Bot. Mag. Tokyo, *28*, 323 (1914). FIGDOR, Sitz.ber. Wien. Akad., *123*, I, 1085 (1914). HEINRICHER, Flora, *109*, 40 (1916). LAUBERT, A. d. Natur, *6*, 425 (1910). KÜSTER, Ber. bot. Ges., *36*, 54 (1918); Biol. Zentr., *39*, 212 (1919). — Infektiöse Chlorose: BAUR, Ber. bot. Ges., *25*, 410 (1907). TRABUT, Compt. rend., *156*, 243 (1913). Mosaikkrankheit: CHAPMAN, 25. Ann. Rep. Mass. Agr. Ex. Sta., Januar 1913, Rep. of the Botanist, p. 94. SPRECHER, Ann. jard. bot. Buitenzorg (2), *14*, 112 (1916). CLINTON, Connect. Agr. Exp. Sta. New. Haven, Rep. 1915, p. 357. Enzymartiger Erreger: FREIBERG, Ann. Missouri Bot. Gard., *4*, 175 (1917). Bei Cucumis: DOOLITTLE, Phytopathology, *6*, 145 (1916). — Kolloider Zustand des Chlorophylls in der Pflanze: HERLITZKA, Arch. ital. Biol., *58*, 388 (1913). STERN, Ber. bot. Ges., *38*, 28 (1920). — Verhalten kolloiden Chlorophylls gegen Kohlensäure: WILLSTÄTTER, Ber. chem. Ges., *50*, 1791 (1917). Lichtempfindlichkeit: WURMSER, Compt. rend. Soc. Biol., *83*, 437 (1920).

p. 555. Chloroplastenpigmente. — Übersicht: KYLIN, Naturwiss. Woch.sch., *15*, 97 (1916). HAUSMANN, Ergebn. Physiol., *16*, 228 (1918).

p. 561. Physikalische Eigenschaften. — Kolloides Chlorophyll ist nach D. IWANOWSKI weit lichtbeständiger als das gelöste: Ber. bot. Ges., *31*, 600 (1913). — Fluorescenz. Luminescenz-Mikroskop: LEHMANN, Ztsch. wiss. Mikr., *30*, 417 (1914). WASYCKI, Pharm. Post, *78*, 829 (1913). Fluoroskop für Lösungen: BECKER, Mitteil. Lebensmitt. Unt., *4*, 257 (1913). — Luminescenz und chemische Reaktion: FARNAU, Journ. physik. Chem., *17*, 637 (1913). — Lichtabsorption: BALY, Phil. Mag. (6), *27*, 632 (1914). Abklingen: POSPIELOW, Ber. physik. Ges., 1914, p. 411. Konzentration: MECKLENBURG, Physik. Ztsch., *15*, 267 (1914). Bei den Beobachtungen von WILSCHKE, Ztsch. wiss. Mikr., *31*, 338 (1915), über die Fluorescenzspektren wird die Verschiebung der Absorptionsstreifen durch die Dispersion im trüben Medium viel mehr ins Gewicht fallen, als es der Autor berücksichtigt. Photographische Bestimmung des Fluorescenzspektrums: DHÉRÉ, Compt. rend., *158*, 64 (1914). Sensibilisierungsspektren: EDER, Sitz.ber. Wien. Akad., IIa, *124*, 1061 (1915). — Zur Fluorescenz ferner: BALY, Phil. Mag. (6), *29*, 223 (1915); *30*, 510 (1915); *31*, 417 (1916). LÉPINE, Ann. Phys. (9), *4*, 207 (1915). BLOK, Chem. News, *115*, 158 (1917). SCHMIDT, Naturwiss., *6*, 641 (1918). PERRIN, Ann. de Physique (9), *10*, 133 (1918). STERN, Physikal. Ztsch., *20*, 183 (1919). JENTZSCH-GRAEFE, Ztsch. phys.chem., Unterr., *32*, 181 (1919). BRUNINGHAUS, Compt. rend., *169*, 531 (1919). — Absorption im infraroten Teil des Chlorophyllspektrums: VAN GULIK, Ann. Physik. (4), *46*, 147 (1914). Die roten Strahlen leisten nach IWANOWSKI, Ber. bot. Ges., *32*, 433 (1914), tatsächlich in der Kohlensäurezersetzung mehr als die blauvioletten. — Ferner zur Spektroskopie: WEIGERT, Ber. chem. Ges., *49*, 1496 (1916). HARTRIDGE, Journ. of Physiol., *50*, 101 (1915). HARI, Biochem. Ztsch., *82*, 229 (1917); *95*, 266 (1919). Absorptionskurve, photochemische Extinktion, Energiekurve: URSPRUNG, Ber. bot. Ges., *36*, 73, 122 u. 111 (1918). Zur Ökologie des Blattgrüns: H. FISCHER, Naturwiss. Woch.sch., *17*, 161 (1918).

p. 568. Chemische Eigenschaften. — Oxydierende Wirkung von Licht auf Chlorophyll: WAGER, Proc. Roy. Soc., *87*, 386 (1914); es entsteht hierbei ein Aldehyd und ein KJ oxydierender Stoff. — In dem Werke von WILLSTÄTTER u. STOLL, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin 1913, sind eine Reihe wichtiger Ergänzungen und Berichtigungen früherer Angaben enthalten. Von diesen seien die folgenden erwähnt. Bei der Extraktion löst das organischen Lösungsmitteln zugefügte Wasser Salze heraus und verändert so den kolloiden Zustand der Farbstoffe im Chloroplasten, die nun leicht löslich werden. Sehr günstig ist 80% Aceton als Extraktionsmittel für Blattmehl. Durch colorimetrischen Vergleich ergab sich ein konstantes Verhältnis der beiden Chlorophylle a und b gleich 2,5. Der Gesamtgehalt ist meist 0,7—1% des Trockengewichts. Schattenblätter sind chlorophyllreicher. Bei den Braunalgen wiegen die gelben Pigmente weit vor. Zur Chlorophyllgewinnung wird ein neues vorteilhaftes Verfahren beschrieben. Die Komponente a gibt eine rein gelbe „Phasenprobe" mit verdünnter Lauge und quantitativ Phytochlorin e; die Komponente b gibt eine rote Phasenprobe und nur Phytorhodin g. — Die Veränderung des Phytols bei der Destillation hat sich als irrtümliche Auffassung ergeben. — Der Zusammenhang der Phylline und Porphyrine läßt sich folgendermaßen darstellen:

Chlorophyll a

Phytochlorin ←	Chlorophyllin a	Isochlorophyllin a	→ Phytochlorin e
	↓	↓	
Glaukoporphyrin ←	Glaukophyllin	Cyanophyllin	→ Cyanoporphyrin
	↓	↓	
Rhodoporphyrin ←	Rhodophyllin	Erythrophyllin	→ Erythroporphyrin
	↓	↓	
Pyrroporphyrin ←	Pyrrophyllin	Phyllophyllin	→ Phylloporphyrin

Chlorophyll b

Phytorhodin k + i ←	Chlorophyllin b	Isochlorophyllin b	→ Phytorhodin g
	↓	↓	
Pyrroporphyrin ←	Pyrrophyllin	Rubiphyllin	→ Rubiporphyrin
		↓	
		Phyllophyllin	→ Phylloporphyrin

Die Stammgruppe ist das Ätiophyllin $C_{31}H_{34}N_4Mg$, aus dem alle COOH-Gruppen abgespalten sind. Das entsprechende Ätioporphyrin $C_{31}H_{36}N_4$ wurde auch aus Hämin dargestellt. Ätiophyllin:

```
                                   CH=CH
                                     ·
CH₃ · C—CH                           C——C
      ‖     >N              N<       ‖
C₂H₅ · C——C                     C——CH
            >C————————C<
C₂H₅ · C══C                     C=C · C₂H₅
       |     >N · Mg · N<        |
CH₃ · C══C                      C=C · CH₃
            ·                    ·
           CH₃                  CH₃
```

Im Ätioporphyrin an Stelle der Magnesiumbrücke

>NH HN<

Vgl. auch Willstätter, Ber. chem. Ges., *47*, 2831 (1914).

p. 574 ist die Formel von Pyrro- und Phylloporphyrin richtig zu stellen in: $C_{32}H_{36}O_2N_4$. — Die Stammsubstanzen der Phylline: Willstätter, Lieb. Ann., *400*, 182 (1913). Spektrum der Porphyrine: Schumm, Ztsch. physiol. Chem., *90*, 1 (1914). Abbau der beiden Chlorophyllkomponenten durch Alkali: Willstätter, Lieb. Ann., *400*, 147 (1913). — Über Phytol: Raciborski, Kosmos, Lemberg, *38*, 1657 (1913). Willstätter, Lieb. Ann., *148*, 121 (1919). — Abbau des Chlorophylls in der Insektenverdauung: Biedermann, Pflüg. Arch., *174*, 392 (1919). Komplexe Magnesiumverbindungen des Pyrrols: Tschelinzew u. Tronow, Journ. russ. phys.chem. Ges., *46*, 1876 (1915). Einfluß des Pyrrolkerns auf die Chlorophyllbildung: Pollacci, Gazz. chim. ital., *45*, II, 197 (1915). Oddo, Ebenda, *50*, I, 54 (1920). — Bedeutung von P und Mg für die Chlorophyllbildung: Mameli, Intern. agr.techn. Rdsch., *6*, 1028; Atti Acc. Lincei, *24*, 755 (1915). — Löslichkeit von Kohlensäure in Chlorophyllösungen: Kremann, Sitz.ber., Wien. Akad., *125*, IIb, 427 (1916). Die angebliche Formaldehydbildung im Licht: Chodat u. Schweizer, Arch. sci. phys. et. nat. Genève (4), *39*, 334 (1915). — Krystallisiertes Chlorophyll: Zoth, Ztsch. wiss. Mikr., *32*, 142. Gertz, Bot. Notis. 1918, p. 49. — Mary u. May, Monit. sci. (5), *5*, 121 (1915), wollen synthetisches Chlorophyll durch Polymerisation und Oxydation eines dem Anilin nahestehenden Körpers dargestellt haben und bestreiten die Resultate Willstätters. — Adsorptionsversuche: Timpe, Chem.-Ztg., *37*, 393 (1913). — Zur P-Gehalt-Frage: Stoklasa, Beih. Bot. Zentr., *30*, 167 (1913). — Phyllocyanin: Malarski u. Marchlewski, Biochem. Ztsch., *57*, 112 (1913); Bull. Acad. Cracovie 1913, p. 509; Lieb. Ann., *395*, 194 (1914). Chlorophyllkomponenten: Borowska u. Marchlewski, Biochem. Ztsch., *57*, 423 (1913). — Zur Bildung des Chlorophylls in der Pflanze: Monteverde u. Lubimenko, Bull. Acad. Pétersb. (1913), p. 1007. J. I. Liro, Ann. Sc. Acad. Fenn., *2*, Nr. 15 (1911). — Vergilben der Chloroplasten: O. Richter, Ztsch. Pfl.krankh., *25*, 385 (1915). Goerrig, Beih. Bot. Zentr., *35*, I, 342 (1918). Molisch, Sitz.ber. Wien. Akad., I, *127*, 3 (1918). Kolkwitz, Ber. bot. Ges., *37*, 2 (1919). — Die Farbstoffe der Chromoleuciten: Lubimenko, Compt. rend., *160*, 277 (1915). West, Biochem. Bull., *4*, 151 (1915). Pringsheim, Ber. bot. Ges., *33*, 379 (1915). Lubimenko, Compt. rend., *158*, 510 (1914). — Bezüglich Blutfarbstoff sei noch verwiesen auf: Reinbold in Abderhaldens Biochem. Handlexikon, *9*, 331 (1915). Küster, Ztsch. physiol. Chem., *94*, 172 (1915), über Hämatoporphyrin. Übersicht bei Fischer, Ergebn. d. Physiol., *15*, 185 u. 795 (1916). Ferner Hausmann, Biochem. Ztsch., *77*, 268 (1916). Schumm, Ztsch. physiol. Chem., *96*,

183 (1915). Das Kotporphyrin: FISCHER, Ztsch. physiol. Chem., *98*, p. 14. — MILROY, Biochem. Journ., *12*, 318 (1918). HERZFELD u. KLINGER, Biochem. Ztsch., *100*, 64 (1919). Hämocyanin: DHÉRÉ, Journ. Physiol. Pathol., *18*, 221 (1919). — KÜSTER, Ber. chem. Ges., *53*, 623 (1920); Ztsch. physiol. Chem., *109*, 125 (1920).

p. 590. Physiologie des Anthocyans, Anthocyanbildung in der Zelle: Rolle von Vacuolen, Mitochondrien?: GUILLIERMOND, Compt. rend., *156*, 1924 (1913). PENSA, Anat. Anzeig., *45*, 81 (1913). GUILLIERMOND, Compt. rend., *157*, 1000 (1913); Compt. rend. Soc. Biol., *75*, 478 (1914). PENSA, Anat. Anzeig., *46*, 13 (1914). LÖWSCHIN, Ber. bot. Ges., *32*, 386 (1914). GUILLIERMOND, Rev. gén. Bot., *25*bis, 295 (1914). MIRANDE, Compt. rend., *163*, 368 (1916). Anthocyankörper in Zellen: GERTZ, Svensk. Bot. Tidskr., *8*, 405 (1914). Cyanocysten nach SOLEDERER, Beih. Bot. Zentr., *33*, I, 298 (1916). — Für Pilze spricht BEZSONOW, Compt. rend., *159*, 480 (1915), von einem in Wasser löslichen gelben „Anthocyanfarbstoff" bei Fusarium orobanchus. Für Lebermoose: NAGAI, Bot. Mag. Tokyo, *29*, 90 (1915). — Kein Anthocyan als Ursache der vorübergehenden Rotfärbung einiger Blätter mit Salpetersäure bei der Xanthoproteinprobe nach GERTZ, Biochem. Ztsch., *83*, 129 (1917). Farbstoffzellen bei Ricinus: BAUMGÄRTEL, Ber. bot. Ges., *35*, 603 (1917). Anthocyan als mikrochemisches Reagens: GERTZ, Univ. Lund Arsskr., 1916, *12*, 57. Einfluß von Temperatur und Licht auf die Färbung des Anthocyans: PORTHEIM, Denkschr. Wien. Akad., *91*, 499 (1915). Anthocyan als Indicator: CHAUVIERRE, Bull. soc. chim. (4), *25*, 118 (1919). SHIBATA, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 208 (1919). — Mikrochemische Anwendung von neutralem Bleiacetat: COMBES, Assoc. Av. Sci., 40. Sess., 2, p. 464 (1914). — Bezüglich des grünen Umschlages mit Alkali meint WILLSTÄTTER, daß es sich um eine Mischfarbe handle von blauem Anthocyaninsalz und dem intensivgelben Alkalisalz der farblosen Anthocyancarbinole. — Übersichten über Anthocyanine: HOROVITZ, Biochem. Bull. *4*, 161 (1915). KEEGAN, Chem. News, *111*, 87 (1915). WILLSTÄTTER, Pharm. Post, *48*, 921 (1915). SCHROEDER, Ztsch. f. Bot., *9*, 546 (1917). DE GRAAFF, Chem. Weekbl., *15*, 122 (1918). WHELDALE, The Anthocyanin Pigments of Plants, Cambridge 1916. — Lit. KEEBLE, ARMSTRONG u. JONES, Proc. Roy. Soc., *86*, 308 (1913). JONES, Ebenda, p. 318. KEEBLE, Ebenda, *87*, 113 (1913). WHELDALE, Ebenda, p. 300; Biochem. Journ., *8*, 204 (1914). EVEREST, Proc. Roy. Soc., *87*, 444 (1914). COMBES, Compt. rend., *157*, 1002 u. 1454 (1913); Ber. bot. Ges., *31*, 570 (1913); Compt. rend., *158*, 272 (1914). ROSÉ, Ebenda, p. 955. TSWETT, Biochem. Ztsch., *58*, 225 (1913). Pigment der Hypericumblüten: KOZNIEWSKI, Kosmos, Lemberg, *38*, 1385 (1913). Topographische Verteilung von Anthocyan: WISSEMANN, Dissert. Göttingen 1911. — Zur Anthocyanchemie: Wichtig ist der Nachweis von WILLSTÄTTER, Sitz.ber. Berlin. Akad. (1914), p. 769, daß Quercetin bei 0° in starksaurer Lösung reduziert in Allocyanidinchlorid übergeht, während es bei 35° Cyanidinchlorid liefert. Lit.: EVEREST, Proc. Roy. Soc., *88*, 326 (1914). COMBES, Rev. gén. Bot., *25*bis, 91 (1914). BARTLETT, U. S. Dep. Agr. Bur. Plant Ind. Bull., *264*, 1 (1913). WHELDALE, Journ. of Genetics, *4*, 103 (1914); Biochem. Journ., *8*, 204 (1914). Isolierung als Pikrate: WILLSTÄTTER, Ber. chem. Ges., *51*, 782 (1918). EVEREST, Journ. of Genetics, *4*, 361 (1915). BRUNNER, Ber. nat. med. Ver. Innsbruck, *36*, 23 (1917). KRYŽ, Ztsch. Unt. Nahr., *37*, 125 (1919); *38*, 364 (1919); Österr. Chem.-Ztg., *23*, 55 (1920). Butylalkohol als Lösungsmittel für Anthocyanine: ROSENHEIM, Biochem. Journ., *14*, 73 (1920). — Physiologie: N-Mangel fördert bei Tradescantia stark die Anthocyanbildung: CZARTKOWSKI, Ber. bot. Ges., *32*, 407 (1914). Anthocyanreichtum alpiner Pflanzen: GERTZ, Bot. Notis. (1914), p. 101. Ferner: KORINEK, Bot. Zentr., *129*, 375. UV-Absorption: MICHAUD u. TRISTAN, Arch. sci. phys. et nat., *37*, 50 (1914). — ROSÉ, Compt. rend., *158*, 955; Rev. gén. Bot., *26*, 257 (1914). SHIBATA, Bot. Mag. Tokyo, *29*, 118 u. 301 (1916). NICOLAS, Bull. hist. nat. soc. Afrique du Nord, *5*, 37 (1913). KÜSTER, Flora, *110*, 1 (1917). WHELDALE, Journ. of Genetics, *2*, 369 (1915). SHIBATA, Journ. Biol. Chem., *28*, 93 (1916). EVEREST, Proc. Roy. Soc., *90*, B, 251 (1918). NICOLAS, Compt. rend., *165*, 130 (1918). Vorkommen von isomerisiertem Anthocyanidin in lebenden Blättern: NOACK, Ztsch. f. Bot., *10*, 561 (1918), mit vielen anderen wichtigeren Befunden. Künstliche Erzeugung von gefleckten Blumenblättern bei Mohn: MOLLIARD, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 403 (1919). Freies Anthocyanidin in jungen Weinblättern: ROSENHEIM, Biochem. Journ., *14*, 178 (1920).

p. 594. Algenchromatophoren. — Der „Augenfleck" bei Algen und Flagellaten wahrscheinlich ein Chromoplast: ROTHERT, Ber. bot. Ges., *32*, 91 (1914). Irisierende Körper der Florideen: FABER, Ztsch. f. Bot., *5*, 801 (1913). Chromatische Adaptation: TOBLER, Naturwiss., *1*, 845 (1913). BORESCH, Ber. bot. Ges., *37*, 25 (1919 und unveröff. Beobachtungen), hat die chromatische Adaptation für einige bestimmte Blaualgen nachgewiesen. — Nachweis des Chlorophylls bei Braunalgen: WILLSTÄTTER, Lieb. Ann., *404*, 237 (1914). Das Chlorophyll γ von TSWETT ist kein natürlicher Farbstoff; Chlorophyll b fehlt hier fast ganz, nur 5% vorhanden. Eigenschaften des Fucoxanthins. Über die Farbenänderung beim Abtöten: ATKINS, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., *14*

Nr. 11, Jan. 1911. — Über Porphyridium: STAEHELIN, Ber. bot. Ges., *34*, 893 (1916). Oscillaria: TURNER, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 1402 (1916). MOLISCH, Österr. bot. Ztsch., *67*, 357 (1918). Phycoerythrin bei Nostoc: TEODORESCO, Compt. rend., *163*, 62 (1916). Blaue Diatomeen: PETERSEN, Rev. ges. Hydrobiol., *7*, 39 (1915/16). FUNK, Ber. bot. Ges., *37*, 187 (1919).

p. 605. Bacterien. Chlorobacteriaceen: LAUTERBORN, Allg. bot. Ztsch., *19*, 97 (1913). Bac. chlororhaphis: LASSEUR, Ann. sci. Agron., *30*, 366 (1913). GUYOT, Journ. Pharm. et Chim. (7), *13*, 37 (1916); *15*, 12 (1917). Chloronium mirabile: BUDER, Ber. bot. Ges., *31*, (80) (1914), ist eine merkwürdige symbiotische Vereinigung grüner und farbloser Flagellaten. — Farbstoffe der Purpurbacterien: NADSON, Bull. jard. bot. Pétersb., *12*, 55 (1914). SKENE, New Phytolog., *13*, Nr. 1 (1914), gibt an, daß den S-speichernden Formen organische C-Quellen nicht förderlich sind. Die Rhodobacterien von MOLISCH sind sicher andere Formen. BUDER, Ber. bot. Ges., *36*, 103 (1918); Jahrb. wiss. Bot., *58*, 525 (1919); Naturwiss., *8*, 261 (1920). — Kohlenstoff-autotrophe Bacterien: LIESKE, Naturwiss., *2*, 914 (1914). MEYERHOF, Schrift. naturw. Ver. Schleswig-Holstein, *16*, 345 (1916).

p. 608. Grüne tierische Farbstoffe sind nirgends Chlorophyll: PRIBRAM, Pflüg. Arch., *153*, 385 (1913). Algensymbiosen bei Tieren: ZANNICK, Nachr.Bl. d. mal. Ges., *46*, H. 145 (1914). PRINGSHEIM, Biol. Zentr., *35*, 375; Ztsch. f. Naturwiss., Halle 1915, p. 26. HOLT, Proc. Roy. Soc. B, *88*, 227 (1915). HEPNER, Bot. Zentr., *129*, 375. LIMBERGER, Sitz.ber. Wien. Akad., I, *127*, 395 (1918). VAN TRIGT, Tijdschr. Ned. Dierkund. Ver., *17*, 1 (1919). Über das Hepatochlorophyll der Weinbergschnecke: DHÉRÉ, Compt. rend., *163*, 399 (1916). HELLER, Naturwiss. Woch.sch., *18*, 302.

p. 609. Saprophytische Algen: MENDRECKA, Publ. Univ. Inst. Bot. Genève (8), *8* (1913). Flechtengonidien: STABINSKA, Ebenda (8), *11* (1914). Nach ARTARI, Jahrb. wiss. Bot., *53*, 527 (1914), sind Chlamydomonaden, nach PRINGSHEIM, Beitr. z. Biol. d. Pfl., *12*, 413 (1914), Haematococcus pluvialis typisch autotroph. Ebenso Blaualgen: MAERTENS, Dissert. Halle 1914. HARDER, Ztsch. f. Bot., *9*, 145 (1917). GLADE, Ztsch. f. Naturwiss., *86*, p. 40, Leipzig 1915. Flechtengonidien: LETELLIER, Thèse Genève 1917. Polytomella und einige Stärke produzierende aber farblose Arten der Flagellaten faßt DOFLEIN, Biol. Zentr., *36*, 439 (1916), als Zuckerflagellaten zusammen. Sie besitzen einen rudimentären pflanzlichen Stoffwechsel, die grünen Chromatophoren sind verloren gegangen. — Zuckeraufnahme aus dem Wirt bei Viscum: HEINRICHER, Sitz.ber. Wien. Akad., I, *122*, 1259 (1913). BENECKE, Handwörterb. d. Naturwiss., *7*, 498 (1912). Rhinanthaceen: HEINRICHER, Ber. nat. med. Ver. Innsbruck, *34*, V (1913). Analysen heterotropher Phanerogamen: ZELLER, Monatsh. f. Chem., *35*, 333 (1914).

p. 611. Die grüne Blätterfarbe als Anpassung: LIESEGANG, Photochem. Stud., II, Düsseldorf 1895, p. 42. — Einfluß photodynamischer Farbstofflösungen auf Pflanzenzellen: GICKLHORN, Anzeig. Wien. Akad., *9*, 140 (1914). Über photodynamische Wirkung ferner: NEUBERG, Biochem. Ztsch., *61*, 315 (1914). HAUSMANN, Schrift. Ver. z. Verbr. naturw. Kenntn. Wien, *54*, 1 (1914). NOACK, Ztsch. f. Bot., *12*, 273 (1920). Physikalische Rolle des Chlorophylls: MAZÉ, Compt. rend., *150*, 739 (1915). Becquereleffekt in Chlorophyllösungen: SAMSONOW, Dissert. Heidelberg 1911. Wahrscheinlich hierher gehörig die Versuche von WALLER. — Formaldehyd als Oxydationsprodukt der Chlorophyllextrakte: WARNER, Proc. Roy. Soc. B, *87*, 378 (1914); Pharm. Journ., *92*, 468. Oxydative Entstehung von Formaldehyd aus organischen Stoffen: ROSENTHALER, Arch. Pharm., *251*, 587 (1914). Nach MOORE u. WEBSTER, Proc. Roy. Soc. B, *87*, 163 (1913). Formaldehydbildung aus Kohlensäure mit kolloider Uranoxydlösung im Sonnenlicht. Zur Frage der Formaldehydbildung in belichteter Chlorophyllösung ferner: JÖRGENSEN, Proc. Roy. Soc., *89*, 617 (1916). OSTERHOUT, Amer. Journ. of Bot., *5*, 511 (1918). — Zur chemischen Rolle des Chlorophyllfarbstoffes: WILLSTÄTTER u. STOLL, Sitz.ber. Berlin. Akad., 1915, XX, p. 322; Ber. chem. Ges., *48*, 1540 (1915). Assimilationszahl, d. h. Relation von Chlorophyllgehalt und assimilatorischer Leistung in 1 Stunde ist für normale Blätter 6—9. Im Frühjahr sind die Werte höher. Hypothesen: RAIKOW, Chem.-Ztg., *39*, 657 (1915). EWART, Proc. Roy. Soc. B, *89*, 1 (1915). Zur Chemie der Kohlensäure: SKRABAL, Sitz.ber. Wien. Akad., IIb, *126*, 169 (1917). PUSCH, Ztsch. Elektrochem., *22*, 206 (1916). THIEL u. STROHECKER, Ber. chem. Ges., *47*, 945 (1914). MICHAELIS, Biochem. Ztsch., *67*, 182 (1914). Durchlässigkeit der Blätter für UV-Licht meist größer als die des Glases: DANGEARD, Compt. rend., *158*, 369 (1914).

p. 618. Ausnutzung der Sonnenenergie durch die grünen Pflanzen nach PÜTTER, Naturwiss., *2*, 169 (1914), wahrscheinlich etwas größer anzunehmen als bisher geschehen. Nach PURIEWITSCH, Jahrb. wiss. Bot., *53*, 210 (1913), werden von der Sonnenenergie verbraucht bei Acer 1,7% des direkten Sonnenlichtes und 4,93% für das durch Alaunlösung hindurchgegangene Sonnenlicht; 4,25% für das durch Gentianaviolett und

Alaun passierte Licht; 11,7% für das durch Rubinglas und Alaunlösung hindurchgegangene Sonnenlicht. Die Schwankungen der ausgenutzten Sonnenenergie betrugen zwischen 0,6 und 7,7%. — Versuche mit abgeschnittenen Blättern brachten KÖRÖSY, Ztsch. physiol. Chem., *86*, 368 (1913), zur Annahme, daß Stärke nur zum kleinsten Teil die Assimilationsprodukte darstellt und daß an eine celluloseartige Substanz zu denken sei; Fett oder Eiweiß sei es nicht.

p. 620. Übersicht zu den Assimilationstheorien: WILLSTÄTTER u. STOLL, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Sieben Abhandlungen, Berlin 1918. SCHROEDER, Die Hypothesen über die chemischen Vorgänge bei der Kohlensäureassimilation, Jena 1917; Ber. dtsch. bot. Ges., *36*, (9), (1918). Die Stellung der grünen Pflanze im irdischen Kosmos, Berlin 1920. STOLL, Viertelj.sch. Nat.Ges. Zürich, *63*, 512 (1918). WOKER, Pflüg. Arch., *176*, 11 (1919). GRADE, Festschr. Rainergymnas. Wien 1914, p. 51. ACHALME, Electronique et Biologie, Paris 1913. — Aldehyde usw. in grünen Blättern: FRANZEN, Verh. Nat.Ges. (1913), II, *1*, 98. CURTIUS u. FRANZEN, Lieb. Ann., *404*, 93 (1914). FRANZEN, Chem.-Ztg. (1913), p. 1167. CURTIUS u. FRANZEN, Sitz.ber. Heidelberg. Akad., 22. Abh. 1914, VI u. VII; Ebenda 1912, II. Abh.; Ebenda 1916; Ebenda 1920, II. Abh.; Ebenda 1918. — Nachweis von Formaldehyd: NICLOUX, Bull. soc. chim. (4), *13*, 935 (1913). ANGELICO, Boll. Orto bot. Palermo, *11* (1912). AUERBACH, Arb. kaiserl. Gesundh.amt, *47*, 116 (1914). FINCKE, Ztsch. Unt. Nahr., *27*, 246 (1914). SALKOWSKI, Biochem. Ztsch., *68*, 337 (1915). NEUBERG, Ebenda, *67*, 104 (1914). SERNAGIOTTO, Ztsch. physiol. Chem., *90*, 436 (1914). LOCKEMANN, Ztsch. analyt. Chem., *54*, 11 (1915). FRANZEN, Journ. prakt. Chem., *91*, 261 (1915). CURTIUS, Sitz.ber. Heidelberg. Akad. 1915. MANNICH, Arch. Pharm., *254*, 50 (1916). COLLINS, Journ. Biol. Chem., *25*, 231 (1916). VAN ZYP, Pharm. Weekbl., *55*, 45. ROSSI, Boll. farm. chim., *58*, 265 (1919). — Assimilationskoeffizient gleich 1: WILLSTÄTTER u. STOLL, Untersuchung. über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin 1918; Ber. chem. Ges., *50*, 1777 (1917). — Kohlensäurereduktion: FISCHER, Ber. chem. Ges., *47*, 256 (1914). BREDIG, Ebenda, p. 541. SPOEHR, Plant World, *19*, 1 (1916). HOFMANN, Ber. chem. Ges., *49*, 303 (1916). MANNICH, Ebenda, p. 585. COEHN, Ztsch. physik. Chem., *91*, 347. STOKLASA, Strahlentherapie, *6*, 119 (1915). HOFMANN, Ber. chem. Ges., *51*, 1389 (1916); Ebenda, p. 1398. — Aldehydnatur der Ameisensäure: PRUD'HOMME, Journ. Chim. phys., *16*, 438 (1918). — Polymerisierung von Formaldehyd: MANNICH, Ber. chem. Ges., *52*, 160 (1919). — Bei der Photoreaktion von Gelatine mit Formaldehyd soll Wasserstoff entstehen: MEISLING, Bot. Tidskr., *33*, 53 (1912). Photochemische Bildung von Formaldehyd aus organischen Stoffen: MOORE u. WEBSTER, Proc. Roy. Soc. B, *90*, 168 (1918); Ebenda, *91*, 201 (1920). — Nach BAKER, Ann. of Bot., *27*, 411 (1913), entfalten geringe Mengen Formaldehyd im Licht gewisse Nährwirkungen bei grünen Pflanzen. Ebenso nach M. JACOBY, Biochem. Ztsch., *101*, 1 (1919), der bei abgetrennten Blättern eine Zunahme des Trockengewichts um 1,7—5,4% fand. — Zur Dynamik der Photosynthese: OSTERHOUT u. HAAS, Proc. Acad. Nat. Sci., *4*, 85 (1918). WARBURG, Biochem. Ztsch., *100*, 230 (1919). REINAU, Chem.-Ztg., *43*, 449 (1919). WARBURG, Biochem. Ztsch., *103*, 188 (1920). WINTHER, Dansk. Vid. Selsk. Medd., *2*, H. 3 (1920). OSTERHOUT, Journ. Gen. Physiol., *1*, 1 (1918). — Genesis der Kohlenhydrate aus organischen Säuren und Kritik dieser Hypothese: BAUR, Naturwiss., *1*, 474 (1913). PARNAS, Ebenda, p. 819. — Formaldehydhypothese: FINCKE, Ztsch. Unt. Nahr., *27*, *8* (1914). Glykolaldehyd als mutmaßliches Zwischenprodukt, Ebenda, *28*, 1 (1914). LÖB, Biochem. Ztsch., *63*, 93 (1914). FINCKE, Ebenda, *61*, 167 (1914). Nach SERNAGIOTTO, Gazz. chim. ital., *44*, I, 628 (1914), würde bei der Chlorophylltätigkeit nicht Formaldehyd, sondern die tautomere Oxymethylengruppe :CH · OH gebildet werden, die sich leicht zu 5- und 6-Ringen oder offenen Ketten polymerisiert. Die angebliche Rolle des Kaliums STOKLASA, Beitr. z. Kenntnis der Ernährung der Zuckerrübe, Jena 1916. Chemische Hypothesen zur Kohlensäureassimilation bei HELLER, Ber. chem. Ges., *51*, 424 (1918). WISLICENUS, Ebenda, p. 942. SCHAUM, Ebenda, p. 1372. KÖGEL, Biochem. Ztsch., *95*, 313 (1919); *97*, 21 (1919); Ztsch. wiss. Photographie *19*, 215 (1920). NOACK, Ztsch. f. Bot., *12*, 273 (1920).

p. 629. Zellhaut der Bacterien. Negative Befunde zur Chitinfrage: KOSNIEWSKI, Ztsch. physiol. Chem., *90*, 208 (1914). WISSELINGH, Pharm. Weekbl., *53*, 1069 (1916). WESTER, Ebenda, p. 1183.

p. 631. Capillitium der Myxomyceten: HARPER u. DODGE, Ann. of Bot., *28*, 1 (1914). — Lycoperdin ist eine von KOTAKE u. SERA, Ztsch. physiol. Chem., *88*, 56 (1913); *89*, 482 (1914), aus Lycoperdon gemmatum, Riesenbovist, und Geaster in zwei Modifikationen isolierte Verbindung, die sich in Glucosamin und Ameisensäure aufspalten läßt. Gibt Biuretreaktion, was Rückschluß auf die Chitinkonstitution gestattet. Formel $C_{13}H_{24}N_2O_9$. — Tierisches Chitin: WESTER, Zoolog. Jahrb., *35*, Syst. Abt., p. 637 (1913). BONNOURE, Compt. rend., *157*, 140 (1913). HUDSON u. DALE, Journ.

Amer. Chem. Soc., *38*, 1431 (1916). LEVENE, Journ. Biol. Chem., *26*, 143 u. 155 (1916). HASS, Arch. f. Anat. u. Phys. 1916, p. 295. ARMBRECHT, Biochem. Ztsch., *95*, 108 (1919). — Darstellung von Glucosaminchlorhydrat aus Lycoperdon Bovista: BLANKSMA, Chem. Weekbl., *10*, 96 (1913).

p. 635 hat die Gleichung richtig zu lauten:

$$(C_{32}H_{54}N_4O_{21})_x + 2\,(H_2O)_x = (C_{28}H_{50}N_4O_{19})_x + 2\,(CH_3 . COOH)_x.$$

Glucosaminsäure: PRINGSHEIM, Ber. chem. Ges., *48*, 680 (1915). — Mikrochemie von Chitin: WISSELINGH, Fol. microbiol., *3*, H. 3, 1915. VOUK, Ber. bot. Ges., *33*, 413 (1915). Ross, Biochem. Journ., *9*, 313 (1916), führt den Ursprung des bei der Hydrolyse von Boletus edulis erhaltenen Glucosamins auf Glucoproteid zurück. — Hefezellmembran: EULER u. LINDNER, Chemie der Hefe usw., Leipzig 1915, p. 57. — Membranstoffe höherer Pilze, Viscosin, Pentosane, Paraisodextran: ZELLNER, Sitz.ber. Wien. Akad., IIb, *124*, 225 (1915); *126*, 183 (1917). ISSOGLIO, Gazz. chim. ital. *47*, 31 (1917).

p. 638. Zellmembran der Flechten: KEEGAN, Chem. News, *114*, 74 (1916). SALKOWSKI, Ztsch. physiol. Chem., *104*, 105 (1918).

p. 640. Cyanophyceen: KLEIN, Anzeig. Wien. Akad., 1915, p. 246; Sitz.ber. Wien. Akad. I, *124*, 529 (1915). CIHLAR, Bot. Zentr., *131*, 524. Hier auch Angaben über Myxomyceten. TURNER, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 1402 (1916). Zellmembran der Siphonales: MIRANDE, Ann. sci. nat. Bot. (9), *18*, 147 (1913). Desmidiaceen: WISSELINGH, Akad. Amsterdam, Januar 1913.

p. 642. Fucaceen. Darstellung von Fucose: VOTOCEK, Ztsch. Zuckerind., *41*, 2 (1916). KYLIN, Ztsch. physiol. Chem., *94*, 337 (1915), fand von den Membranbestandteilen der Fucoideen das schleimige Fucoidin am reichlichsten bei Fucus serratus und Laminaria. Es ist das Kalksalz der Fucoidinsäure. Bei der Hydrolyse liefert es Pentosen und Methylpentosen, keine Galactose. Das Algin, das Kalksalz der Alginsäure liefert ebenfalls Pentosen. Fucin ist das Kalksalz der Fucinsäure, besonders in Ascophyllum reichlich zugegen, gleichfalls Pentosen liefernd. Algin und Fucin dürften den Pektinstoffen angehören und finden sich in der Mittellamelle. Die Innenschicht der Membran besteht aus Cellulose. Bei den Florideen herrschen ähnliche Verhältnisse, doch dürfte hier mehr Cellulose zugegen sein. Die Florideenpektine sind noch nicht näher untersucht.

p. 644. Zellhaut der Moose: STRUNK, Dissert. Bonn 1914. KEEGAN, Chem. News, *112*, 295 (1915).

p. 645. Cellulose. Übersicht: SCHWALBE, Die Chemie der Cellulose, Berlin 1912. ZEMPLEN, Abderhaldens Biochem. Handlexikon, *8*, 49 (1913). HÜHN, Ztsch. Unt. Nahr., *27*, 21 (1914). KÖNIG u. RUMP, Ebenda, *28*, 177 (1914). Chemie und Struktur der Pflanzenzellmembran, Berlin 1915. HEUSER, Kunststoffe 1915, p. 126. CROSS and BEVAN, Cellulose, London 1919. — Mikrochemie: MOLISCH, Mikrochemie der Pflanze, Jena 1913, p. 299. Bestimmung der Querschnittsfläche: HERZOG, Angew. Bot., *1*, 65 (1919). Verquellung, Corrosion bei Verdauung: HABERLANDT, Beitr. z. allg. Bot., *1*, 501 (1918). Cellulosefällung: SCALES, Zentr. Bakt., II, *44*, 661 (1915). — Lösung und Verzuckerung der Cellulose: in 41% HCl binnen 1—2 Tagen in der Kälte: WILLSTÄTTER u. ZECHMEISTER, Ber. chem. Ges., *46*, 2401 (1913). OST, Ber. chem. Ges., *46*, 2995 (1913); Verh. Naturf. Ges. (1913), II, *1*, 406. Schwefelsäureeinwirkung: ZÄNKER, Färber-Ztg., *24*, 260 (1913). OST, Lieb. Ann., *298*, 313 (1913). SCHWALBE, Ztsch. angew. Chem., *26*, 499 (1913). Alkalieinwirkung: THIES, Färber-Ztg., *24*, 393 (1913). — Saure Hydrolyse: CUNNINGHAM, Journ. Chem. Soc., *113*, 173 (1918). — Druckerhitzen mit Benzol: F. FISCHER u. SCHNEIDER, Abh. z. Kenntn. d. Kohle, *3*, 287 (1918). — Destillation unter vermindertem Druck liefert viel Lävoglucosan: PICTET u. SARASIN, Compt. rend., *166*, 38 (1918). SARASIN, Arch. sci. phys. et nat. Genève (4), *46*, 5 (1918); Helv. Chim. Act., *1*, 87 (1918). — Nitrocellulose: MEISSNER, Ztsch. Schieß- und Sprengst., *8*, 252 (1913). HAEUSSERMANN, Ztsch. angew. Chem., *26*, 456 (1913). KNECHT, Journ. Soc. Chem. Ind., *33*, 116 (1914). CARRON, Ann. chim. analyt. appl. (2), *1*, 235 (1919). ODDO, Gazz. chim. ital., *49*, II, 127 u. 140 (1919). DUCLAUX, Bull. soc. chim. (4), *27*, 414 (1920). — Acetylcellulose: KNOEVENAGEL, Ztsch. angew. Chem., *27*, 505 (1914). BÖESEKEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *35*, 320 (1916). OST, Ztsch. angew. Chem., *32*, 66 (1919). HESS, Ztsch. Elektrochem., *26*, 232 (1920). — Benzoylester: OST, Ztsch. angew. Chem., *26*, 437 (1913). — Ozoneinwirkung: DORÉE, Journ. Soc. Chem., *103*, 1347 (1913). — Hydrocellulose-Fettsäureester: STEIN, Ztsch. angew. Chem., *26*, 673 (1914). — Cellobial aus Acetobromcellobiose: E. FISCHER, Ber. chem. Ges., *47*, 2057 (1914). Synthese der Cellobiose: BOURQUELOT, Compt. rend., *168*, 1016 (1919); Journ. Pharm. et Chim., *21*, 129 (1920). Eine neue Cello-Isobiose: OST, Ztsch. angew. Chem., *33*, 100 (1920). — Cellulose-Dextrine: SAMEC, Kolloidchem. Beih., *11*, 37 (1919). PRINGSHEIM, Ztsch. physiol. Chem., *105*, 173 (1919). — Zur Konstitution der Cellulose: CROSS

u. BEVAN, Journ. Chem. Soc., *113*, 182 (1918). — Methylierung: DENHAM, Ebenda, *105*, 2357 (1914); *103*, 1735 (1913); *111*, 244 (1917). — Hydro- und Oxycellulosen: SCHWALBE, Färber-Ztg., *24*, 433 (1913). BANCROFT, Journ. of phys. Chem., *19*, 159 (1915). HAUSER, Chem.-Ztg., *39*, 689 (1915). Verhalten der Abbauprodukte zu Jod: SCHULZ, Dissert. Darmstadt 1911. Trockene Destillation: BANTLIN, Journ. für Gasbeleuchtung, *57*, Nr. 2 (1914). — Cellulosebestimmung: KRISTENSEN, Tidskr. Planteavl., *21*, 223 (1914). HEUSER u. HAUG, Ztsch. angew. Chem., *31*, 99 (1918); Ebenda, p. 166. KOWALLIK, A. d. Natur, *13*, 175 (1916/17). — Rohfaserbestimmung: MATTHES u. KÖNIG, Arch. Pharm., *251*, 223 (1913). RAO u. TOLLENS, Journ. f. Landw., *61*, 237 (1913). STIEGLER, Ebenda, p. 399. EMMETT, Biochem. Bull., *3*, 446 (1914). FANTO, Ztsch. analyt. Chem., *54*, 73 (1914). LINDET, Ann. sci. Agron., *31*, 145 (1914). FRANCIS, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 676 (1915). PICKEL, Ebenda, *8*, 366 (1916). KALNING, Ztsch. ges. Getreidewes., *11*, 21 (1919). NOLTE, Ztsch. analyt. Chem., *58*, 392 (1919). HANSTEEN, Jahrb. wiss. Bot., *53*, 536 (1914), nimmt in Wurzelzellmembranen Fettsäuren und Sterine an, doch könnte es sich auch nur um adsorbierte Stoffe handeln. — Steinkohlenbildung: BERGIUS, Österr. Chem.-Ztg., *16*, 277 (1913). — Der Rohfasergehalt an Gallen ist kleiner als derjenige des normalen Pflanzenteiles: STOCKERT u. ZELLNER, Ztsch. physiol. Chem., *90*, 495 (1914). —

p. 654. Hemicellulosen und Pentosane. — In Wurzelstöcken, Wurzelknollen: STIEGER, Ztsch. physiol. Chem., *86*, 270 (1913). Das Kohlenhydrat aus Asparagus lieferte Galactose. Alle untersuchten Hemicellulosen ergaben Arabinose. Flachsröste und Pentosane: TADOROKO, Journ. Coll. Agr. Univ. Sapporo, II, *5*, 31 (1913). Callose mikrochemisch in Wurzelhaaren: RIDGWAY, Plant World, *16*, 116 (1913). Zunahme der Pentosane mit dem Wachstum der Pflanze: GOY, Fühlings landw. Ztg. (1912), p. 606. — Gramineenrhizome: WILLE, Beih. Bot. Zentr., *33*, I, 1 (1915). — Herbstblätter besonders reich an Pentosan: MAIO, Staz. Sper. Agr. Ital., *48*, 900 (1915). Zuckerrübe: GILLET, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *35*, 53 (1917). Agaveblätter: ZELLNER, Ztsch. physiol. Chem., *104*, 2 (1919). — Gerstenspelzen: KUNZ, Biochem. Ztsch., *74*, 312 (1916). Malzkeime: BAUMANN, Ztsch. ges. Brauwes., *39*, 363 (1916). Hemicellulase darin: DAVIS, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 115 (1915). — Amyloid in jugendlichen Pflanzenorganen als vermutliches Zwischenprodukt bei der Bildung der Wandkohlenhydrate: ZIEGENSPEK, Ber. bot. Ges., *37*, 273 (1919). — Pentosanbestimmung: FALLADA, Österr.-Ung. Ztsch. Zuckerind., *43*, H. 3, 1914. VAN HAARST, Chem. Weekbl., *11*, 918 (1914). VOTOCEK, Ber. chem. Ges., *49*, 2546 (1916). CUNNINGHAM, Biochem. Journ., *8*, 438 (1914). BAKER, The Analyst, *41*, 294 (1916). DOX, Journ. Amer. Chem. Journ., *38*, 2156 (1916). STEENBERGEN, Pharm. Weekbl., *55*, 782 (1918). TESTONI, Staz. Sper. Agr. Ital., *50*, 97 (1917). VAN ECK, Chem. Weekbl., *16*, 1395 (1918).

p. 665. Pektinsubstanzen. Nach TH. v. FELLENBERG, Mitteil. Lebensmitt. Unt., *5*, 225 (1914), sind die drei ersten Glieder der Pektinreihe: 1. Protopektin oder Pektose, der in unreifen Früchten enthaltene unlösliche Stoff, der beim Reifen oder mit Wasser gekocht in Pektin übergeht. 2. Pektin, in Wasser kolloidlöslich, durch Alkohol fällbar, bildet das Fruchtgelee; enthält viel Araban, Galactan, Methylpentosan. Die Pektin-Metallsalz-Niederschläge sind Elektrolyt-Koagulation und keine Salze. NaOH verseift schon in der Kälte sehr leicht. 3. Pektinsäure, eine schwache Säure, die aber Kohlensäure austreibt, sehr elektrolytempfindlich. — Pektin aus den Blättern von Polyscias nodosa: VAN DER HAAR, Dissert. Bern 1913. Pektin von Linum: TADOROKO, Journ. Coll. Agr. Univ. Sapporo, II, *5*, 31 (1913). — Zur Konstitution der Pektinstoffe lieferte EHRLICH, Chem.-Ztg., *41*, 197 (1917), wichtige Aufklärungen. Als ihr Bestandteil wurde die Galacturonsäure neu entdeckt, die sehr verbreitet in vielen Pflanzenschleimen, Drogen, Rübenmark usw. vorkommt. Die Hauptmenge des Pektins besteht aus dem Ca-Mg-Salz der Pektinsäure. Reine Pektinsäure ist frei von Pentosan, trotzdem sie die Orcinprobe gibt und viel Furfurol liefert. Sie ist nach EHRLICH eine Verbindung von Galactose mit d-Galacturonsäure. Ihre Muttersubstanz dürfte die d-Tetragalacturonsäure sein. Das natürliche Pektin enthält auch Arabinose. Ferner: FELLENBERG, Mitteil. Lebensmitt. Unt., *7*, 42; Biochem. Ztsch., *85*, 118 (1917); Ebenda, p. 45; Mitteil. Lebensmitt. Unt., *8*, 1. GAERTNER, Ztsch. dtsch. Zuckerind. 1919, p. 233; Zentr. f. Zuckerind., *28*, 781 (1920). ODÉN, Ber. bot. Ges., *34*, 648 (1916); Ztsch. physik.chem. Biol., *3*, 71 u. 83 (1917). SCHRYVER, Biochem. Journ., *10*, 539 (1916). RADLBERGER, Österr.-Ung. Ztsch., Zuckerind., *47*, 78 (1918). Darstellung: ZOLLER, Journ. Ind., Eng. Chem., *10*, 364 (1918). Pektose: DEVAUX, Compt. rend., *162*, 561 (1916). — Quellungsbeeinflussung: JOCHEMS, Dissert. Amsterdam 1919. Nachweis: ROSEN, Beitr. Biol. d. Pfl., *14*, 1 (1920). Gelatinierung: HAYNES, Biochem. Journ., *8*, 553 (1914). Pektasewirkung: BALL, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., *14*, 349 (1915). EULER, Biochem. Ztsch., *100*, 271 (1919). — Pektinbestimmung: KOYDL u. STROŠ, Österr.-Ung. Ztsch. Zuckerind., *43*, 208 (1914).

p. 673. Gummibildung: LUTZ, Bull. soc. bot., *60*, 322 (1913). SORAUER, Landw. Jahrb., *46*, 253 (1914). GROENWEGE, Chem. Zentr. 1915, I, p. 1128. ARNAUD, Compt. rend., *160*, 350 (1915). BEIJERINCK, Versl. Akad. Amsterdam, *23*, 531 (1914). SORAUER, Ztsch. Pfl.krankh., *25*, 71. GREIG-SMITH, Bot. Zentr., *134*, 72. PEGLION, Atti. Acc. Lincei, *26*, I, 637 (1917). Nachweis: COOK u. WOODMAN, Journ. Ind. Eng. Chem., *10*, 530 (1918). Tragantgummi: FELLENBERG, Mitteil. Lebensmitt. Unt., *5*, 256 (1914). FREY, Pharm. Post, *46*, 812 (1913).

p. 678. Huminsubstanzen in schwarzspitzigen Gerstenspelzen: WEINWURM, Ztsch. ges. Brauwes., *38*, 25 (1915). — Phytomelan in der Wurzel von Inula Helenium: HANAUSEK, Arch. Chem. u. Mikr., *5*, 1 (1913). BUSCALIONI, Boll. Accad. Catania 24 (1912). GRIEBEL, Ztsch. Unt. Nahr., *25*, 555 (1913).

p. 680. Mineralische Einlagerungen in die Zellhaut. Verkieselung: SCHILLING, Ztsch. f. Bot., *10*, 512 (1918). Manganspeicherung bei Wasserpflanzen: PERUŠEK, Anzeig. Wien. Akad. 1919, p. 92.

p. 682. Verholzung. — Übersicht: KÖNIG u. BECKER, Papierfabr., *17*, 1083 (1919). — Holzstoffreaktion mit Teetannoid und HCl: VOTOCEK, Chem.-Ztg., *37*, 897 (1913). Mit Benzidin: SCHNEIDER, Ztsch. wiss. Mikr., *31*, 51 (1914). — Gelbglycerin: PLAUT, Ber. bot. Ges., *33*, 133 (1915). Reaktion nach CROSS-BEVAN HALLER: Färber-Ztg., *26*, 157 (1915). Abspaltung des wirksamen Stoffes durch überhitzten Wasserdampf: WICHELHAUS, Ber. chem. Ges., *49*, 2001 (1916). Anthocyan als Färbemittel: GERTZ, Ztsch. wiss. Mikr., *33*, 7. Phenylhydrazinchlorhydrat: JENTSCH, Woch.sch. f. Papierfabr., *49*, 60 (1918); Ztsch. angew. Chem., *31*, 72 (1918). Benzidin: VAN ZIJP, Arch. Rubbercult, *59*, 1047 (1920). — Holzcellulose: BRAUN, Dissert. Hamburg 1913. SIEBER, Papierfabr., *11*, 1179 (1914). HÄGGLUND, Die Hydrolyse der Cellulose und des Holzes, Stuttgart 1915. JOHNSON u. HOVEY, Journ. Soc. Chem. Ind., *37*, 132 (1918). PURVIS, Proc. Cambridge Phil. Soc., *19*, 259 (1919). DORÉE, Journ. Ind. Eng. Chem., *12*, 264 (1920). — Trockendestillation: KLASON, Journ. prakt. Chem., *90*, 413 (1914). ASCHAN, Ztsch. angew. Chem., *26*, 709 (1914). — Einwirkung von Ozon: keine Phenole, kein Vanillin: DORÉE u. CUNNINGHAM, Journ. Chem. Soc., *103*, 677 (1913). — Hemicellulosen: HERIC, Dissert. Freiburg i. Br. 1915. HÄGGLUND, Biochem. Ztsch., *70*, 416 (1915). Birkenholz: RUBNER, Arch. Anat. u. Physiol. 1915, p. 71. Galactan der Coniferen: SCHORGER, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 494 (1916). Mannan der Gymnospermen: SCHORGER, Ebenda, *9*, 748 (1917). — Pentosane: SCHORGER, Ebenda, p. 561. Furolbildung: HEUSER, Ztsch. angew. Chem., *27*, 654 (1914). Verdaulichkeit: HABERLANDT, Sitz.ber. Berlin. Akad., 1915, XIV, p. 243. WAENTIG, Ztsch. physiol. Chem., *98*, 116. RUBNER, Arch. Anat. u. Physiol., 1915, p. 83. — Methylgruppen: FELLENBERG, Biochem. Ztsch., *85*, 45 (1917). HÖNIG, Monatsh. f. Chem., *39*, 1 (1918); Sitz.ber. Wien. Akad., IIb, *126*, 681 (1917). — Hadromalfrage: WICHELHAUS, Ber. chem. Ges., *50*, 1683 (1917). KLASON, Arkiv f. Kemi, *6*, Nr. 15 (1917). WICHELHAUS, Ber. chem. Ges., *52*, 2054 (1919). KLASON, Ebenda, *53*, 706 (1920). — Sulfitlauge: KLASON, Chem. Zentr. 1918, I, p. 894. MELANDER, Ebenda, 1919, I, p. 862. Lignosulfonsäuren: HÖNIG, Monatsh. f. Chem., *40*, 341 (1919). Chlorzahl zur Ligninbestimmung: WAENTIG, Ztsch. physiol. Chem., *103*, 87 (1919); Ztsch. angew. Chem., *32*, 173 (1919). Lignin: HÄGGLUND, Arkiv f. Kemi, *7* (1918). PRINGSHEIM, Ztsch. physiol. Chem., *105*, 179 (1919). KÖNIG u. BECKER, Ztsch. angew. Chem., *32*, 155 (1919). — Quantitative Holzanalysen: SCHWALBE, Ebenda, p. 229. DORÉE, Journ. Ind. Eng. Chem., *12*, 472 u. 476 (1920). — Holzzerfall: ROSE u. LISSE, Ebenda, *9*, 284 (1917). Die Lignocerinsäure in faulem Eichenholz dürfte sich nach SULLIVAN, Ebenda, *8*, 1027 (1916), von Cerebrosiden herleiten.

p. 695. Verkorkung. — Metacutinisierung der Wurzelspitzen im Herbst und bei Verletzungen: MAGER, Flora, *106*, 42 (1913). — Gelbglycerin und Indophenol als Farbenreagentien: PLAUT, Ber. bot. Ges., *33*, 133 (1915). — Verkorktes Collenchym: HEINRICHER, Sitz.ber. Wien. Akad., I, *124*, 181 (1915). — Nach SCURTI u. TOMMASI, Gazz. chim. ital., *46*, II, 159 (1916), entstehen die drei aus Kork beschriebenen Fettsäuren, Suberogensäuren, wahrscheinlich durch enzymatische Oxydation aus den gewöhnlichen Fettsäuren. Die Phellonsäure ist α-Oxybehensäure, die Suberinsäure dürfte Ricinolsäure sein, die Phloionsäure ist eine Tricarbonsäure mit 25 C-Atomen.

p. 700. Cutinisierung: CROSS u. BEVAN, Journ. Soc. Dyers Col., *35*, 70 (1919). TSCHIRCH, Schweiz. Apoth.-Ztg. 1916, N. 47. WISSELINGH, Pharm. Weekbl., *56*, 1245 (1919); Ebenda, 1437; *57*, 77 (1920). PLAUT, Festschr. Landw. Hochschule Hohenheim 1918, p. 129.

p. 703. Membranschleime. Ausbildung: HEINRICHER, Sitz.ber. Wien. Akad., I, *124*, 181 (1915).

p. 706. Die Zellmembran als Sitz chemischer Arbeit: TSCHIRCH, Arch. Pharm.. *252*, 537 (1914); Schweiz. Apoth.-Ztg., 1915, Nr. 12; 1918, Nr. 13; Mitteil. natforsch

Ges. Bern 1917, p. 6; Verh. Schweiz. Nat.Ges. 1914, II, p. 178; 1916, p. 167 (1918). — Ferner: BALLS, Proc. Roy. Soc. B, *90*, 542 (1919). HANSTEEN, Ber. bot. Ges., *37*, 380 (1919).

p. 709. Reservefett der Samen. — Von Coniferensamen enthalten nach KONDO, Landw. Vers.stat., *81*, 443 (1913), nur die Samen von Abies Nordmanniana etwas Stärke außer Fett. Gingko führt gleichfalls Stärke. — Kein klimatischer oder edaphischer Einfluß auf den Fettgehalt bei Triticum: DE CLERC u. YODER, Journ. Agr. Res., *1*, 275 (1914). — Nach HANSTEEN, Jahrb. wiss. Bot. Fettsäuren und sterinartige Lipoide in Zellmembranen. — Allgemeines über Lipoide: TSCHERMAK, Allg. Physiologie, I, *1*, Berlin 1916. FISCHER u. HOOKER, FATS and Fatty Degeneration, New York 1917. — Fettbestimmung: TAMURA, Biochem. Ztsch., *51*, 462 (1913). Nephelometrisch: BLOOR, Biochem. Bull., *3*, 87 (1913); Journ. Biol. Chem., *17*, 377 (1914); Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 1300 (1914). — STOKES, The Analyst, *39*, 295 (1914). ROSENBLOOM, Proc. Soc. Exp. Biol., *11*, 98 (1914). ROSENTHAL, Journ. Biol. Chem., *20*, 711 (1915). GREENWALD, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 621 (1915). LANGE, Arb. kaiserl. Gesundh.-amt, *50*, 149 (1915). SELECTER, Journ. Ind. Eng. Chem., *7*, 871 (1915). PHILLIPS, The Analyst, *41*, 122 (1916). SCHMIDT, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 165 (1916). GRIFFITHS-JONES, Analyst, *44*, 45 (1919). SONNTAG, Arb. a. d. Gesundh.amt, *51*, p. 25. GROSSFELD, Ztsch. Unt. Nahr., *36*, 168. — Mikrobestimmung: BANG, Biochem. Ztsch., *91*, 86 (1918); Ebenda, p. 235. WEEHUIZEN, Pharm. Weekbl., *56*, 810 (1919). — Erstarrungs- und Schmelzpunkt: MELDRUM, Chem. News, *108*, 199 (1913). SNITS u. BOKHORST, Akad. Amsterdam, *15*, 681 (1913). BÖMER, Ztsch. Nahr., *27*, 153 (1914). TWITCHELL, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 564 (1914). KNAPP, Journ. Soc. Chem. Ind., *34*, 1121 (1915). GOLODETZ, Chem. Ztg., *40*, 223 (1916). EISENSTEIN, Öl- und Fettind., *1*, 499 (1919). Kryoskopie: BACKER, Chem. Weekbl., *12*, 1034 (1915). — Dichte fetter Öle in den Tropen: WRIGHT, Journ. Soc. Chem. Ind., *35*, 457 (1916). — Refraktion und Dispersion: SZALAGYI, Biochem. Ztsch., *66*, 149 (1914). PASCAL, Bull. soc. chim. (4), *15*, 360 (1914). CHÉNEVEAU, Compt. rend., *165*, 1060 (1917). FRYER u. WESTEN, Analyst, *43*, 311 (1918). WRIGHT, Journ. Soc. Chem. Ind., *38*, 392 (1919). Polarisation: BERG u. ANGERHAUSEN, Ztsch. Unt. Nahr., *28*, 145 (1914). Absorptionsspektrum: BIELECKI u. HENRI, Compt. rend., *156*, 550 (1913). — Seifenlösungen: MC BAIN, Journ. Soc. Chem. Ind., *37*, 249 (1918). FISCHER, Chem. Engineer, *27*, 155 (1919). — Lipoproteine: IZAR u. PATANÉ, Biochem. Ztsch., *58*, 195 (1913); *59*, 238 (1914).

p. 716. Chemische Eigenschaften der Fette: A. GRÜN, Abderhaldens Biochem. Handlexikon, *8*, 367 (1913). — Mischglyceride: BÖMER, Ztsch. Unt. Nahr., *25*, 321 (1913). SCHICHT, Seifenfabrikant., *34*, 673 (1914). — Ersatz von Glycerin in Fetten durch Mannit: LAPWORTH, Biochem. Journ., *13*, 296 (1919). — Die aus Reiskleie gewonnenen Fette sind nach WEINHAGEN, Ztsch. physiol. Chem., *100*, 159 (1917); Ebenda, *101*, 84 u. *103*, 84 (1918), keine Glycerinester, die Glycerinausbeute minimal. Für Bassiaöl ähnliches bei WINTERSTEIN, Ebenda, *105*, 31 (1919). Bemerkt sei, daß das Leberöl von Haifischen aus Kohlenwasserstoffen besteht und keine Glyceride enthält. — Erdölbildung: GRÜN u. WIRTH, Ber. chem. Ges., *53*, 1301 (1920). Fettsäuren aus Kohlenwasserstoffen hergestellt: UBBELOHDE, Mitteil. Forsch. Textilstoff., H. 4 (1918). Ernährung mit Fettsäureanhydriden an Stelle der Neutralfette: HOLDE, Biochem. Ztsch., *108*, 317 (1920). Fettsäuresynthesen: LEVENE, Journ. Biol. Chem., *23*, 71 (1915). — Destillation unter vermindertem Druck lieferte Kohlenwasserstoffe: PICTET u. POTOK, Helv. Chim. Act., *2*, 501 (1919). — Synthese von Glyceriden: GRÜN, Ber. chem. Ges., *46*, 2198 (1913). KREMANN, Monatsh. f. Chem., *34*, 1291 (1913). Diglyceride: RENSHAW, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 537 (1914). KREMANN, Monatsh. f. Chem., *35*, 561, 823 u. 841 (1914). ABDERHALDEN, Ber. chem. Ges., *48*, 1847 (1915). — Zusammensetzung des Fettes bei verschiedenen Arten aus einer Familie, klimatische und Ernährungsverhältnisse: PIGULEWSKI, Journ. russ. phys.chem. Ges., *48*, 393 (1915). Unter günstigen Verhältnissen fanden sich weniger ungesättigte Fettsäuren, ebenso bei Tieren. — Fraktionieren von Fetten: SEIDENBERG, Journ. Ind. Eng. Chem., *9*, 855 (1917). Bestimmung der Gesamtfettsäuren: RATHER, Ebenda, *7*, 218 (1915). — Unverseifbarer Anteil: TWICHELL, Ebenda, p. 217. WILKIE, Analyst, 42, 200 (1917). — Verseifung: J. MEYER, Chem.-Ztg., *37*, 541 (1913). KRUMBHAAR, Chem. Rev. Fett- u. Harzind., *20*, 232 (1913). TREUB, Akad. Amsterdam, *20*, 35 (1916); Journ. Chim. physic., *16*, 107 (1918); Akad. Amsterdam, *25*, 253 u. 872 (1917). FRANCK, Ztsch. phys.chem. Unterr., *32*, 94 (1919). SCHWERDT Chem. Zentr., 1920, IV, p. 299. FRANCK, Ebenda, III, p. 337. YAMASAKI, Journ. Amer. Chem. Soc., *42*, 1455 (1920). — Seifenlösungen: BUNBURY, Journ. Chem. Soc., *105*, 417 (1914). KURZMANN, Kolloidchem. Beih., *5*, 427 (1914). MC BAIN, Journ. Chem. Soc., *105*, 957 (1914). HERTY, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 895 (1914). Palmitat: ARNDT, Kolloidchem. Beih., *6*, 201 (1914). Erdalkaliseifen: HAUPT, Ztsch. angew. Chem., *27*, 535 (1914). ZINK, Ebenda, *28*, 229. — Ranzigwerden: WAGNER, Ztsch. Unt. Nahr., *25*, 704 (1913). CANZONERI, Ann. chim. appl., *1*, 24 (1914). ISSOGLIO, Giorn. Farm.

Chim., *65*, 241 (1916). SALKOWSKI, Ztsch. Unt. Nahr., *34*, 305 (1917). KERR, Journ. Ind. Eng. Chem., *10*, 471 (1918). JACOBSEN, Fol. microbiol., *5*, 94 (1918). VAN KRETGEN, Biochem. Zentr., *20*, 327. PRESCHER, Ztsch. Unt. Nahr., *36*, 162 (1918). NICOLET, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 415 (1916), zum Nachweis von Azelainsäure. — Hydrogenisation, Härtung von Fetten: ERDMANN, Seifensied.-Ztg., *40*, 1142 (1913). ELLIS, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 117 (1914). LEIMDÖRFER, Seifensieder-Ztg., *40*, 1317 (1913). LEHMANN, Arch. Pharm., *251*, 152 (1913). IPATJEW, Chem. Zentr. 1914, II, p. 92. MELLANA, Ann. chim. appl., *1*, 381 (1914). SCHÖNFELD, Seifensied.-Ztg., *41*, 945 (1914). NORMANN, Arch. Pharm., *252*, 208 (1914). SHAW, Journ. Soc. Chem. Ind., *33*, 771 (1914). BERGIUS, Ztsch. angew. Chem., *27*, 513 (1914). FAHRION, Die Härtung der Fette, Braunschweig 1915. SIEGMUND, Journ. prakt. Chem., *91*, 442 (1915). ERDMANN, Ebenda, p. 469. MEIGEN, Ebenda, *92*, 390 (1915). HAMBURGER, Chem. Weekbl., *13*, 2 (1916). FAHRION, Naturwiss., *4*, 283 (1916). MANNICH, Ber. pharm. Ges. *26*, 36 (1916). VAN LEENT, Chem. Weekbl., *13*, 712 (1916). NORMANN, Chem.-Ztg., *40*, 757 (1916). NORD, Ztsch. angew. Chem., *32*, 305 (1919). ARMSTRONG, Proc. Roy. Soc. A, *96*, 137 (1919). THOMAS, Journ. Soc. Chem., Ind., *39*, 10 (1920). — Chlorzahl: ZLATOROW, Ztsch. Unt. Nahr., *26*, 348 (1913). — Jodzahl: MEIGEN, Ztsch. angew. Chem., *27*, 241 (1914). WEISER, Ztsch. Unt. Nahr., *28*, 65 (1914). DUBOVITZ, Chem.-Ztg., *38*, 1111 (1914). PAGNIELLO, Giorn. farm. chim., *63*, 505 (1914). NIEGEMANN, Chem.-Ztg., *39*, 491 (1915). FAHRION, DUBOVITZ, NIEGEMANN, Ebenda, p. 744. BOHRISCH, Apoth.-Ztg., *33*, 247 (1918). HILDT, Rev. Prod. Chim., *21*, 254 (1918). RUPP, Apoth.-Ztg., *34*, 269 (1919). — Halphen-Reaktion: CONDELLI, Staz. Sper. Agr. Ital., *47*, 368 (1914). UTZ, Chem. Rev. Fett- u. Harzind., *20*, 291 (1913). GASTALDI, Ann. di chim. appl., *2*, 203 (1914). VAN LEENT, Biochem. Zentr., *20*, p. 5. — Thermalzahl: MAZZARON, Staz. Sper. Agr. Ital., *48*, p. 583 (1915). MARDEN, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 121 (1916); Ebenda, *9*, 858 (1917). — Mikrochemie der Fette: NOLL, Rubners Arch. (1912), p. 35. MOLISCH, Mikrochemie d. Pfl., Jena 1913, p. 107. A. MAYER, Compt. rend. Soc. Biol., *74*, 241 (1913). REGAUD, Ebenda, *74*, 449 (1913). MARTINOTTI, Ztsch. physiol. Chem., *91*, 425 (1914). BIONDI, Fol. neurobiol., *7*, 71 (1913). LINDNER, Ber. bot. Ges., *36*, 181 (1918). CHRISTELLER, Zentr. Pathol., *27*, 385 (1916). LINDNER, Woch.sch. Brau., *35*, 333 (1918). CZAPEK, Ber. bot. Ges., *37*, 207 (1919). ESCHER, Korr.bl. f. Schweiz. Ärtze 1919, Nr. 43.

p. 721, Zeile 6 von oben lies: „nicht aber Neutralfette" an Stelle von „nicht aber freie Fettsäuren". — Zur Reaktion von KREIS: DIXON, Journ. Ind. Eng. Chem., *12*, 174 (1920). Flüchtige Fettsäuren: BOEKHOUT u. OTT DE VRIES, Zentr. Bakt., II, *46*, 505 (1916). DYER, Journ. Biol. Chem., *28*, 445 (1917). WITZEMANN, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 1946 (1919). — Oxydation der Fettsäuren: RAPER, Biochem. Journ., *8*, 320 (1914). Acroleinbildung: SALWAY, Journ. Chem. Soc., *109*, 138 (1916). FRANÇOIS, Journ. Pharm. Chim. (7), *13*, 65 (1916). Feste Oxydationsprodukte oder Oxyne: FRITZ, Chem. Umschau auf dem Gebiet der Fette, *26*, 223 (1919). — Kritik der sogenannten Fettkonstanten: SCHOORL, Biochem. Zentr., *20*, 391. Reichert-Meißlsche Zahl: PRESCHER, Ztsch. Unt. Nahr., *36*, 67 (1918). — Acetylzahl: A. GRÜN, Öl- und Fettind., *1*, 339 (1919). — Salpetersäureeinwirkung: RADCLIFFE, Journ. Soc. Dyers Col., *36*, 65 (1920). — Die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung der Fettsäuren: WAENTIG u. PESCHECK, Ztsch. physik. Chem., *93*, 529 (1919). — Katalytische Hydrierung der Fettsäuren: DUBOVITZ, Seifensied.-Ztg., *42*, 304 (1915). — Katalytische Zersetzung der Fettsäuren durch Kohlenstoff: SENDERENS u. ABOULENC, Compt. rend., *170*, 1064 (1920). — Palmitinsäureester: STEPHENSON, Biochem. Journ., *7*, 429 (1913). — Margarinsäure: RUTTAN, Or. Com. 8. Intern. Congr. Appl. Chem., *25*, 431 (1913). — Arachinsäure: FACCHINI, Chem.-Ztg., *38*, 18 (1914). KERR, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 904 (1916). HEIDUSCHKA, Ztsch. Unt. Nahr., *38*, 241 (1919). — Lignocerinsäure: H. MEYER, BROD u. SOYKA, Monatsh. f. Chem., *34*, 1113 (1913). ROSENHEIM, Chem. Zentr. 1916, I, p. 1253. HEIDUSCHKA, Ztsch. Unt. Nahr., *38*, 241 (1919). Pisangcerylsäure ist wahrscheinlich Carnaubasäure. Trennung von Laurin- und Myristinsäure: JACOBSON, Journ. Biol. Chem., *25*, 29 u. 55. Stearinsäure: HOLLAND, Journ. Agr. Res., *6*, 101 (1916). POSTERNAK, Compt. rend., *162*, 944 (1916). Buttersäure: PHELPS, Journ. Biol. Chem., *29*, 199 (1917). Trennung der gesättigten Säuren: JACOBSON, Journ. Biol. Chem., *25*, p. 29 u. 55. — Ungesättigte Säuren: NOORDUYN, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *38*, 317 (1919). — Isomere Ölsäuren: ECKERT, Mon. f. Chem., *34*, 1815 (1913). Iso-Ölsäure aus Efeusamen: PALAZZO, Acc. Lincei (5), *23*, II, 352 (1914). Konstitution: $CH_3 . (CH_2)_{10} . CH : CH . (CH_2)_4 . COOH$. Wurde früher als Erucasäure, dann als Petroselinsäure, angegeben. Ölsäure: FAHRION, Chem. Umschau der Fette, *23*, 2 (1916). AFAHASSJEWSKI, Journ. russ. phys.chem. Ges., *47*, 2124 (1916). ELLIS, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 1105 (1916). MOORE, Journ. Soc. Chem. Ind., *38*, 320 (1919). Erucasäure: MASCARELLI, Acc. Linc. (5),, *23*, 583 (1915); Gazz. chim. ital., *45*, I, 313 (1915); Chem. Zentr. 1916, I, p. 143. GRÜN, Chem. Umschau der Fette, *23*, 15 (1916). MASCARELLI, Acc. Linc. (5), *26*, I, 71 (1917). Hypogaeasäure: SIMOWSKI, Journ. russ. phys.chem. Ges., *47*,

2121 (1916). Crotonsäure als Bodenbestandteil: WALTERS, Journ. Agr. Res., *6*, 1043 (1916). — Ricinolsäure: MÜHLE, Ber. chem. Ges., *46*, 2091 (1913). RASSOW, Ztsch. angew. Chem., *26*, 316 (1913). HONOVSKI, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 1028 (1914). FOKIN, Chem. Zentr. 1914, I, 2158. FAHRION, Chem. Umsch. Fett., *23*, 60 (1916). JÜRGENS, Chem. Umsch. Fettind., *23*, 99 (1916). BRIGHTMAN, Journ. Soc. Chem. Ind., *36*, 984 (1917). — Oxyfettsäuren, Bestimmung: ZEREWITINOW, Ztsch. analyt. Chem., *52*, 729 (1913). Dioxy- und Tetraoxystearinsäure: MATTHES u. RATH, Arch. Pharm., *252*, 699 (1914). RONDEL LE SUEUR, Journ. Chem. Soc., *105*, 2800 (1914). — Elaeomargarinsäure hat eine konjugierte Doppelbindung: $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_9 \cdot COOH$. FOKIN, Chem. Zentr. 1913, I, p. 2033. FAHRION, Farb.-Ztg., *18*, 2418 (1913). — Ölsäurederivate: SULZBERGER, Ztsch. angew. Chem., *27*, H. 6 (1914). — Acetylzahl: HOLLAND, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 482 (1914). — Linolsäure: PALMER u. WRIGHT, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 822 (1914). — Linoxyn: FRITZ u. ZYMANDL, Chem. Rev. Fett- u. Harzind., *21*, 43 (1914); *22*, 27 (1915). Glyceride der Linolsäure: GRÜN u. SCHÖNFELD, Ztsch. angew, Chem., *29*, 37 (1916). STEELE, Journ. Ind. Eng. Chem., *12*, 52 (1920). — Linolensäure: HEIDUSCHKA, Arch. Pharm., *257*, 33 (1919). — Gynocardsäure: OSTROMYSSLENSKI, Journ. russ. phys.chem. Ges., *47*, 318 (1915); Ebenda, p. 335. MERCK, Jahresber., *30*, 186 (1916). RAKUSIN, Journ. russ. phys.chem. Ges., *47*, 1848 (1915). — Chaulmoograsäure, Hydnocarpussäure: BRILL, Phil. Journ. of Sci., A, *11*, 75 (1916). — Kalischmelze ungesättigter hoher Fettsäuren: ECKERT, Sitz.ber. Wien. Akad., IIb, *125*, 545 (1916). — Schwefelderivate der Stearinsäure: ECKERT, Monatsh. f. Chem., *34*, 1811 (1913). Selenige Säure: FOKIN, Chem. Zentr., 1913, I, p. 2023. — Umwandlung der Fettsäuren in die niederen Homologen: LEVENE, Journ. Biol. Chem., *16*, 475 (1914). Oxydation mit alkalischem Permanganat: PRZEWALSKI, Journ. prakt. Chem., *88*, 495 (1913). Schmelzpunkte: LEVENE, Journ. Biol. Chem., *18*, 463 (1914). — Bestimmung und Trennung der Fettsäuren: POZZI-ESCOT, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *31*, 225 (1914). MORRELL, Journ. Soc. Chem. Ind., *32*, 1091 (1913). KNORR, Seifensied.-Ztg., *41*, 726 (1914). — Lipoide als unentbehrliche Nahrungsbestandteile, zur Vitaminfrage: STEPP, Ztsch. f. Biol., *66*, 365 (1916).

p. 731. Glycerindarstellung: WITZEMANN, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 1766 (1914). Derivate: WEGSCHEIDER, Monatsh. f. Chem., *34*, 1061 (1913). — Bestimmung: ROTHENFUSSER, Ztsch. Unt. Nahr., *26*, 535 (1913). WOHACK, Ztsch. landw. Vers.wes. Österr., *17*, 684 (1914). BULL, Chem.-Ztg., *40*, 690 (1916). NEUMANN, Ztsch. angew. Chem., *30*, 234 (1917). WEISS, Chem. Weekbl., *15*, 862 (1918). ROJAHN, Ber. chem. Ges., *52*, 1454 (1919). Anon., Seifenfabrik., *40*, 373 (1920). — Nachweis kleiner Glycerinmengen: MANDEL u. NEUBERG, Biochem. Ztsch., *71*, 214 (1915); Ztsch. Ver. dtsch. Zuckerind., 1916, p. 4. FRANÇOIS u. BOISMENU, Ann. des Falsif., *8*, 3 (1915). WOLFF, Chem. Ztg., *41*, 608 (1917). — Acrolein: MOUREU, Compt. rend., *169*, 705, 885, 1068 (1919); *170*, 26 (1920). Gewinnung von Glycerin: Anon. Chem. Zentr. 1919, IV, p. 178, 927. Erzwungene Glycerinbildung bei der alkoholischen Gärung: NEUBERG u. REINFURTH, Biochem. Ztsch., *92*, 234 (1918).

p. 733. Keimung von Ölsamen: DELEANO, Arch. Sci. Biol. Petersburg, *15*, 1 (1910), fand den Fettgehalt bis zum 8. Tag ziemlich konstant, dann schwanden 90% des Fettes in 2—3 Tagen, unter Bildung wasserlöslicher reduzierender, mit Bleiacetat fällbarer Stoffe. Cucurbita: PERITURIN, Erg. d. Veg. u. Labor. Vers. 1911/12, Ber. von PRIANISCHNIKOFF, Moskau 1913, p. 373. — Lipase aus Ricinussamen: GERBER, Compt. rend. Soc. Biol., *74*, 824 (1913). ARMSTRONG, Proc. Roy. Soc. B, *86*, 586 (1913). HAMLIN, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 1897 (1913). FALK, Ebenda, p. 1904. BLANCHET, Compt. rend., *158*, 895 (1914). TANZEW, Chem. Zentr. 1914, I, p. 2188. FALK u. SUGIURA, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 217 (1915). FALK unterscheidet einen wasserlöslichen, mehr auf Triacetin wirksamen Anteil als Lipase von dem wasserunlöslichen, der mehr auf Äthylbutyrat einwirkt (Esterase). Letztere sei wahrscheinlich identisch mit der Glycerophosphatase. Beide Enzyme haben Eiweißcharakter. Die neueren Versuche von ABDERHALDEN u. WEIL, Fermentforsch., *4*, 76 (1920), sind jedoch der Unterscheidung von Esterase und Lipase nicht günstig. Ricinuslipase ferner: FLOHR, Ned. Tijdschr. Geneesk., *2*, 1177 (1918). BARTON, Journ. Amer. Chem. Soc., *42*, 620 (1920). — Darstellung von Lipasepräparaten: WILLSTÄTTER, Chem. Zentr., 1920, II, 338. — Lipasenachweis: CARNOT u. MAUBAN, Compt. rend. Soc. Biol., *81*, 98 (1918). BERGEL, Münch. med. Woch.sch., *66*, 929 (1919). — Chemische Natur der Lipase: FALK, Proc. Acad. Nat. Sci., *1*, 136 (1915); Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 921 (1916); Proc. Acad. Sci.. *2*, 557 (1916). — Lipasebestimmung: BONDI u. VOLK, Wien. klin. Woch.sch., *32*, 141 (1919). MAUBAN, Compt. rend. Soc. Biol., *83*, 130 (1920). FLOHR, Arch. néerl. Physiol., *3*, 182. — Synthetische Lipasewirkung: HAMSIK, Biol. Listy, *3*, 72 (1914). ARMSTRONG u. GOSNEY, Proc. Roy. Soc., *88*, 176 (1914). — Soja-Lipase: FALK, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 649 (1915). Chelidoniumsamen: BOURNOT, Biochem. Ztsch., *52*, 172 (1913); *65*, 140 (1914). — Medicago sativa: JACOBSON u. HOLMES, Journ. Amer.

Chem. Soc., *36*, 2170 (1914). Spartium junceum: RAFFO, Ann. di chim. appl., *7*, 157 (1918). — Ulmus: KREIS, Schweiz. Apoth.-Ztg., *56*, 483. Keimling des Gleditschiasamens: KRYŽ, Österr. Chem.-Ztg., *22*, 167 (1919). Lipase im Olivenöl: RECTOR, Journ. Ind. Eng. Chem., *12*, 156 (1920). Hier soll der wässerige Anteil des Bodensatzes aus rohem Öl ein antilipolytisches Enzym enthalten. Lipase aus Milchsäften: GERBER, Compt. rend. Soc. Biol., *74*, 718 u. 822 (1913); Ebenda, *75*, 151 (1913); *76*, 136 (1914). DUBOSC, Caoutchuc et Guttaperch., *16*, 9722 (1919). — TANAKA, Journ. Coll. Eng. Imp. Univ. Tokyo, *5*, 25 (1914), nimmt an, daß die Aktivierung durch Säure in Überführung eines Zymogens in wirksames Ferment besteht. — Stalagmometrische Verfolgung der Wirkung: IZAR, Biochim. Terap. sper., *4*, 79 (1913). Radium: MARSHALL u. ROWNTREE, Journ. Biol. Chem., *16*, 379 (1913). — Tierische Lipasen: BOURNOT, Biochem. Ztsch., *52*, 155 (1913). PEIRCE, Journ. Biol. Chem., *16*, 1 (1913). THIELE, Biochem. Journ., *7*, 275 u. 287 (1913). FALK, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 1047 (1914). HAMSIK, Ztsch. physiol. Chem., *90*, 489 (1914). MELLANBY, Journ. of Physiol., *48*, 287 (1914). PORTER, Münch. med. Woch.sch. (1914), p. 1774. ENGLISH, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 653 (1915). SHAW-MACKENZIE, Journ. of Physiol., *39*, 216 (1915). UMEDA, Biochem. Journ., *9*, 36 (1915). MANETTA, Arch. di farm. sper., *22*, 49 (1916). DE SOUZA, Biochem. Journ., *10*, 108 (1916). BONDI, Arch. Verdau., *24*, 465 (1918). DE JONGE, Arch. néerl. Physiol., *1*, 182 (1917). Serumlipase: PIETRI, Arch. di farm. sper., *19*, 63 (1915). TSUJI, Biochem. Journ., *9*, 53 (1915). — Fettresorption im Tierkörper: BLOOR, Journ. Biol. Chem., *16*, 517 (1914). OSBORNE u. MENDEL, Ebenda, p. 401 u. 423 (1914). FOÀ, Arch. di Fisiol., *12*, 447. LENK, Münch. med. Woch.sch., *64*, 1460 (1917). Verwertung synthetischer Fettsäureester: J. MÜLLER, Biochem. Ztsch., *78*, 63 (1916). Oxydation von Fettsäuren: LEVENE, Journ. Biol. Chem., *27*, 433 (1916). Abbau der Fettsäuren: HERMANNS, Biochem. Ztsch., *59*, 333 (1914).

p. 742. Fettbildung. Synthese von Fettsäuren über Ketosäuren und Aldehyde: SMEDLEY u. LUBRZYNSKA, Biochem. Journ., *7*, 364 (1913); Ebenda, p. 375. — Keine Fettbildung aus Eiweiß bei der Käsereifung: KONDO, Biochem. Ztsch., *59*, 113 (1914). Freiwerden von Fett in autolytischer Proteolyse im Muskelgewebe: LATTAS, Arch. di farm., *18*, 335 (1914). — Entstehung von Fett aus Kohlenhydraten bei Ascardiden: SCHULTE, Pflüg. Arch., *166*, 1 (1916). Bei Einverleibung sehr großer Fleischmengen Bildung von Fett aus Eiweiß beim Hunde: ATKINSON, Proc. Nat. Acad. Sci. Washingt., *5*, 246 (1919). — Für die Reifung der Tomate gibt SETTIMJ, Arch. farm. sper., *24*, 345 (1917), an, daß sich die Lipoide auf Kosten der N-Substanz vermehren. Fettbildung in Samen: GARNER, ALLARD u. FOUBERT, Journ. Agr. Res., *3*, 227 (1914). Im unreifen weichen Mais entsteht nach SPITZER, CARR u. EPPLE, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 1212 (1919), das Fett bei der Reife zuletzt. — Angebliche Rolle der Mitochondrien bei der Fettbildung in den Zelle: KUČ-STANISZEWSKA, Anat. Anzeig., *47*, 424 (1914). — Fettbildung bei Phillyrea media aus wachsartigem Alkohol, Phillyrol, der in den Blättern gebildet wird, auswandert und in den unreifen Früchten zu Fettsäuren umgebildet wird: SCURTI, Rend. Soc. Chim. ital. (2), *4*, 300 (1912).

p. 746. Reservefett der Achsenorgane. Fettreichtum der Vegetationsscheitel: CZAPEK, Ber. bot. Ges., *37*, 207 (1919). — Verhalten von Fett und Stärke bei einheimischen Bäumen im Frühjahr: ANTEVS, Arkiv f. Bot., *14*, Nr. 16 (1916). Analysen von Tiliarinde bei THOMS u. MICHAELIS, Ber. pharm. Ges., *26*, 185 (1916). Im Rohfett von Beta fand NEVILLE, Journ. Chem. Soc., *101*, 1101 (1912), 8,7% Palmitinsäure, 36,1% Ölsäure, 18,6% Erucasäure und zwei Sterine. Im Birkenholz 0,4% Fett nach RUBNER, Arch. Anat. u. Physiol., 1915, p. 71. Für Morus PIGORINI, Arch. farm. sper., *23*, 187 (1917). Bulbus Scillae: BUSCHMANN, Arch. Pharm., *257*, 79 (1919). Fettbestimmung in Trockenkartoffeln: MATZDORF u. KÜHNER, Ztsch. ges. Getreidewes., *11*, 44 (1919).

p. 751. Laubblätter. Fettstoffe im Kraut der Composite Dicoma anomala: TUTIN, Pharm. Journ. (4), *36*, 694 (1913). Hopfenextrakt: POWER, TUTIN u. ROGERSON, Journ. Chem. Soc., *103*, 1267 (1913). Zostera: RÖRDAM, Jahresber. landw. Hochsch. Kopenhagen 1917. Adonis vernalis: HEYL, HART u. SCHMIDT, Journ. Amer. Chem. Soc. *40*, 436 (1918). Herbstlaub der Buche: SCHWARZ, Ztsch. f. Forst- u. Jagdwes., *50*, 1 (1918). Laubheu: MAYR, Forstwiss. Zentr., *40*, 161. Sojabohnenblätter: NELSON, Journ. Ind. Eng. Chem., *12*, 49 (1920). — Lipase in Blättern: OOSHUIZEN, Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 1289 (1913). TADOKORO, Journ. Coll. Agr., *5*, 57 (1913). — Freies Phytol mikrochemisch nirgends nachzuweisen mit Hilfe der gelbbraunen Färbung durch Phloroglucin-HCl: RACIBORSKI, Kosmos, Lemberg, *38*, 1657 (1913). — Kritik der angeblichen Fettspeicherung immergrüner Laubblätter: A. MEYER, Ber. bot. Ges., *36*, 5 (1918). — Ölkörper bei Oenotheraceen: STEIN, Österr. bot. Ztsch., *65*, 43 (1915). Die schuppenförmigen Blätter unter der weiblichen Blüte von Arceuthobium scheiden nach HEINRICHER, Sitz.ber. Wien. Akad., I, *124*, 481 (1915), Öl aus' als Fangapparat für Blütenstaub. — Pflanzengallen: ZELLNER, Ztsch. physiol. Chem., *101*, 255 (1918).

p. 753. Bacterienfette. Diphtheriebacillen nach TAMURA, Ztsch. physiol. Chem., *89*, 289 (1914), führen eine lipoide Substanz, die nach Gram charakteristisch färbbar ist. Mycobacterium lacticola und Bac. tuberculosis enthalten nach demselben Autor, Ebenda, *87*, 85 (1913), einen höheren Alkohol, $C_{25}H_{56}O$, als Fettsäureester: Mykol, an Stelle von Sterinen. Aus dem Chloroformauszug von Bac. tuberculosis gewann GORIS, Compt. rend., *170*, 1525 (1920), eine Fettsubstanz, Hyalinol, die bei Kochen mit NaOH Crotonsäure und Isocrotonsäure lieferte. Über Tuberkelfett ferner: BÜRGER, Biochem. Ztsch., *78*, 155 (1916); Dtsch. med. Woch.sch., *42*, 1573 (1916). MÜLLER, Wien. klin. Woch.sch., *30*, 1387 (1917). STOELTZNER, Münch. med. Woch.sch., *66*, 675 (1919). Fettstoff der Leptothrix leproides, Nastin, MERCK, Jahresber., *30*, 395 (1917). — Bacterienlipase: KENDALL, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 1962 (1914). — Fette und Gramfärbung: DEUSSEN, Ztsch. Hyg., *85*, 235 (1918); Biochem. Ztsch., *103*, 123 (1920). BREINL, Ztsch. Immun., I, *29*, 343 (1920). — Bacterienfette nicht antigener Natur: BORCIC, Biochem. Ztsch., *106*, 212 (1920).

p. 756. Fett bei Hefen. Im Fett von Hefe fand NEVILLE, Biochem. Journ., *7*, 341 (1913), eine gesättigte Säure, $C_{15}H_{30}O_2$, eine gesättigte Säure, $C_{20}H_{40}O_2$, Arachinsäure, ferner die ungesättigten Säuren $C_{16}H_{30}O_2$, $C_{18}H_{34}O_2$, $C_{18}H_{32}O_2$. Die von HINSBERG und ROOS angegebene Säure $C_{12}H_{22}O_2$ konnte nicht gefunden werden. — Histochemisches über die Lipoide von Saccharomyces ellipsoideus bei AMATO, Zentr. Bakt., II, *42*, 689 (1915). — Ferner: EULER u. LINDNER, Chemie der Hefe, Leipzig 1915, p. 69. BOKORNY, Biochem. Ztsch., *75*, 346 (1916); Allg. Brauer-Ztg., *55*, 1803 (1915); Arch. Anat. u. Physiol. 1915, p. 305; Beih. Bot. Zentr., *35*. I, 171 (1917); Allg. Brau. u. Hopf.-Ztg., *56*, 603 (1916); Ebenda, p. 1479. HEINZE, Naturwiss., *5*, 153 (1917); Jahresber. Ver. angew. Bot., *15*, 1 (1917). LINDNER, Woch.sch. f. Brau., *35*, 320 (1918); Ztsch. techn. Biol., *7*, 68 (1919). ZIKES, Zentr. Bakt., II, *49*, 368 (1919).

p. 757. Fett bei höheren Pilzen: Amylomyces Rouxii, Fettgehalt am höchsten im Entwicklungsmaximum: GOUPIL, Compt. rend., *158*, 522 (1914). — In Penicillium glaucum nach SULLIVAN, Biochem. Bull., *3*, 86 (1913): Ölsäure, Palmitinsäure, anscheinend Elaidinsäure u. andere Fettsäuren. Endomyces vernalis kann bis zu 40% Fett der Trockensubstanz anhäufen: LINDNER, Ber. bot. Ges., *33*, 388 (1915). — Über Pilzfette sodann ZELLNER, Sitz.ber. Wien. Akad., IIb, *124*, 225 (1915); *126*, 183 (1917); *127*, 411 (1918); Öl- u. Fettind., *1*, 595 (1919). ISSOGLIO, Gazz. chim. ital., *47*, 31 (1917). LINDNER, Kosmos, *13*, 7 (1916). Für Trockenhefe gibt RUBNER, Münch. med. Woch.sch., *63*, 629 (1916) 0,88% Fette an. — Zersetzung von Fetten durch Pilze: SPIECKERMANN, Ztsch. Unt. Nahr., *27*, 83 (1914). Ölsäure wird schneller zerstört als die gesättigten höheren Fettsäuren. Lipase von Glomerella rufomaculans: REED, Va. Pol. Inst. Agr. Ex. Sta. 1911/12, p. 71. Für Rhizopus: HANZAWA, Mycolog. Zentr., *5*, 230 (1915).

p. 760. Flechten: SALKOWSKI, Ztsch. physiol. Chem., *104*, 105 (1918). ELLRODT u. KUNZ, Brennereiztg., *35*, 8171 (1918). — Algen: Oscillaria: TURNER, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 1402 (1916). — Analysen: BECKMANN, Sitz.ber. preuß. Akad. 1916, p. 1009. — Glykogenumwandlung in Fett bei Paramaecien: PACINOTTI, Boll. soc. Eustach. 1914, Nr. 3.

p. 762. Pollenkörner: TISCHLER, Ztsch. f. Bot., *9*, 417 (1917). Ambrosia-Pollen: HEYL, Journ. Amer. Chem. Soc., *39*, 1470 (1917). KOESSLER, Journ. Biol. Chem., *35*, 415 (1918).

p. 763. Lecithide. — ZALESKI, Umsatz und Rolle der Phosphorverbindungen in den Pflanzen, Charkow 1912, p. 9. FUCHS, in Abderhaldens biochem. Handlexikon, *8*, 461 (1913). BARGER, The Simpler Natural Bases, Plimmers Monographs, London 1914. ZEMPLEN u. FUCHS, Abderhaldens biochem. Handlexikon, *9*, 211 (1915). — Darstellung: MAC LEAN, Journ. Pathol. and Bact., *18*, 490 (1914). TRIER, Ztsch. physiol. Chem., *86*, 1 (1913). MAC LEAN, Biochem. Journ., *9*, 351 (1915). LEVENE, Journ. Biol. Chem., *34*, 175 (1918). FRITSCH, Ztsch. physiol. Chem., *107*, 165 (1919). — Lecithinbestimmung: BRODRICK PITTARD, Biochem. Ztsch., *67*, 382 (1914). Gehalt an Lipoid-P: A. MEYER u. SCHAEFFER, Compt. rend., *157*, 2 (1913). ZLATAROW u. STOIKOW, Ztsch. Unt. Nahr., *26*, 242 (1913). Tierische Organe: CRUICKSHANK, Journ. Pathol. and Bact., *18*, 134 (1913). Nephelometrische Bestimmung. BLOOR, Journ. Biol. Chem., *22*, 133. Phosphatidbestimmung: CIACCIO, Arch. di farm. sper., *24*, 231 (1917). Kritik: ARBENZ, Mitteil. Lebensmitt. Unt., *10*, 93 (1919). Lipoid-P: GREENWALD, Journ. Biol. Chem., *21*, 29 (1915).. FEIGL, Biochem. Ztsch., *92*, 1 (1918). — Glycerophosphate: DUBOIS, Journ. Ind. Eng. Chem., *6*, 122 (1914). RENSHAW, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 1770 (1914). KING u. PYMAN, Journ. Chem. Soc., *105*, 1238 (1914). FRANÇOIS u. BOISMENU, Journ. Pharm. et Chim., *10*, 5 u. 51 (1914). BAILLY, Compt. rend., *160*, 395 (1915). FRANÇOIS, Ann. des Falsif., *8*, 3 (1915). BAILLY, Journ. Pharm. et Chim., (7), *12*, 65 (1915). ABDERHALDEN, Ber. chem. Ges., *51*, 1308 (1918). BAILLY, Journ. Pharm. et Chim., *11*, 204 (1915); Ann. de Chim. (9), *6*, 96 (1916); Rev. gén. sci. pur. et appl., *29*, 208 (1918). —

Hydrolecithin: Riedel, Chem. Zentr. 1913, I, p. 2172; Patentschr. 1914; Biochem. Zentr. 17, 779 (1915). Ritter, Ber. chem. Ges., 47, 530 (1914). Levene. Journ. Biol. Chem., 33, 111 (1918). — Kolloidchemie von Lecithin: Thomas, Journ. Biol. Chem., 23, 359 (1915). Maclean, Biochem. Journ., 8, 453 (1914). Siegfried, Biochem. Ztsch., 86, 98 (1917). Hamburger, Arch. Néerland. Physiol., 3, 361 (1919). Brinkman u. van Dam, Biochem. Ztsch., 108, 35, 52 u. 61 (1920). — Lecithin im Protoplasma: Biedermann, Flora, 113, 133 (1919). Angeblich in Zellwänden: Hansteen, Ber. bot. Ges., 37, 380 (1919). — Oxydation von Lecithin: Warburg, Ztsch. physiol. Chem., 85, 412 (1913). — Lecithin-Glucoseverbindung: Scott, Proc. Soc. Exp. Biol., 14, 34 (1916). — Malzphosphatid saccharosehaltig: Lüers, Ztsch. ges. Brauwes., 38, 97 (1915). — Colamin: Trier, Ztsch. physiol. Chem., 86, 1 u. 153 (1913). Thierfelder u. Schulze, Ebenda, 96, 296 (1916). Winterstein, Ebenda, 95, 310 (1915). Fränkel, Ber. chem. Ges., 51, 1654 (1918). — Cholin, physiologischer Nachweis: Guggenheim, Biochem. Ztsch., 74, 208 (1916). Homocholin: Braun, Ber. chem. Ges., 49, 966 (1916). Quantitative Bestimmung auf biologischem Weg: Fühner, Biochem. Ztsch., 77, 408 (1916). Derivate: Ewins, Biochem. Journ., 8, 366 (1914). Abspaltung aus Lecithin: Gähwyler, F.sch. Röntgenstr., 25, 41 (1917). Mikroskopische Reaktionen: Schoorl, Pharm. Weekbl., 55, 363 (1918). Cholinester: Fourneau u. Page, Bull. soc. chim. (4). 15, 544 (1914). — Verbreitung von Cholin im Pflanzenreich: Yoshimura, Ztsch. physiol. Ztsch., 88, 334 (1913). Traetta Mosca, Gazz. chim. ital., 43, II, 440 (1913). Caltha: Poulsson, Arch. exp. Pathol., 80, 173 (1916). Aralia: Miyake, Journ. Biol. Chem., 21, 97 (1915). Fagus: Sabalitschka, Apoth.-Ztg., 33, 477 (1918). Capsella enthält Cholin und Acetylcholin: Cappenberg, Apoth.-Ztg., 35, 261 (1920). Acetylcholin aus Mutterkorn: Ewins, Biochem. Journ., 8, 44 (1914). — Cholin aus Amanita: Küng, Ztsch. physiol. Chem., 91, 241. Aus tierischem Phosphatid: Mac Arthur, Biochem. Bull., 3, 87 (1913). Kreatinbildung aus Cholin und Betain?: Riesser, Ztsch. physiol. Chem., 90, 221 (1914). — Neurinbildung: E. Schmidt, Arch. Pharm., 252, 708 (1914). — Muscarinartiger Stoff in Clitocybe illudens und Inocybe infida: Clark u. Smith, Biochem. Bull., 2, 465 (1913). Homologe von Muscarin: Brabant, Ztsch. physiol. Chem., 86, 206 (1913). Pseudomuscarin ist nach Dale u. Ewins, Journ. of Physiol., 48, H. 2/3 (1914), ein Cholinester der salpetrigen Säure. Muscarinkonstitution: Küng, Ztsch. physiol. Chem., 91, 241 (1914). Synthetisches oder Pseudomuscarin, $(OH) . N . (CH_3)_3 . CH_2 . CH_2 . O . NO$, Ewins, Biochem. Journ., 8, 209 (1914). Das Muscarin von Amanita ist wahrscheinlich ein Toxin: Trier, Schweiz. Apoth.-Ztg., 52, 729 (1914). Sartory, Compt. rend. Soc. Biol., 75, 607 (1913). Weinhagen, Ztsch. physiol. Chem., 105, 249 (1919). — Betain, Lokalisation, quantitative Angaben: Staněk, Ztsch. Zuckerind. Böhm., 37, 385 (1913). Nachweis und Darstellung: Trier, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arb.meth., 7, 74 (1913). Tabakblätter: Deleanu u. Trier, Anal. Acad. Roman., 34, 375 (1912). Chemie: Stolzenberg, Ztsch. physiol. Chem., 92, 445 (1914). Entstehung durch Methylierung im Tierkörper: Ackermann, Sitz.ber. med. phys. Soc. Würzburg (1913), p. 52. Physiologisch wirkungslos: Velich, Zentr. Physiol., 27, 249 (1914). Zersetzung mit Ätzkali: Albers, Chem.-Ztg., 37, 1533 (1914). Vorkommen in Amanita: Küng, Ztsch. physiol., Chem., 91, 241 (1914). Darstellung aus nitrathaltigen Schlempen: Stoltzenberg, Zentr. Zuckerind., 22, Nr. 4/5 (1913). Entstehung aus Glucosaminsäure: Pringsheim, Ber. chem. Ges., 48, 1158 (1915). — Allylbetain: J. v. Braun, Ebenda, 50, 290 (1917). Wanderung von Betain in der Pflanze: Staněk, Ztsch. Zuckerind. Böhm., 40, 300 (1916). Darstellung: Pellet, Bull. Assoc. chim. sucr., 33, 184 (1916). — Stachydrin: Deleano, Bulet. Sci. Bukarest, 23, 39 (1914). Steenbock, Journ. Biol. Chem., 35, 1 (1918). — Trimethylamin aus Rhagodia hastata: Challinor, Journ. Proc. Roy. Soc., N. S. Wales, 47, 236 (1913). Bestimmung: Budai, Ztsch. physiol. Chem., 86, 107 (1913). — Eigelblecithin: Trier, Ztsch. physiol. Chem., 86, 141 (1913). Eppler, Ebenda, 87, 233 (1913). Adsorption an Eiweiß: Cohn, Chem.-Ztg., 37, 581 (1913). Wirkung von Narkoticis auf Lecithinlösung: Berczeller, Biochem. Ztsch., 66, 225 (1914). Tierische Phosphatide: Mac Lean, Ebenda, 57, 132 (1913). Darrah u. Mac Arthur, Journ. Amer. Chem. Soc., 38, 922 (1916). Osborne, Journ. Biol. Chem., 28, 1 (1916). Fränkel, Biochem. Ztsch., 101, 159 (1920). — Samenlecithide: Trier, Ztsch. physiol. Chem., 86, 406 (1913). — Maiskeime: Winterstein, Ztsch. physiol. Chem., 95, 310 (1915). Trigonella: Wunschendorff, Journ. Pharm. et Chim. (7), 10, 152 (1914). — Cicer: Zlatarow, Ztsch. Unt. Nahr., 31, 180 (1916). Pisum: Halasz, Biochem. Ztsch., 87, 104 (1918). Pinus Pinea: Matthes, Arch. Pharm., 256, 289 (1918). — Phosphatid der Althaeawurzel: Friedrichs, Arch. Pharm., 257, 288 (1919). — Pollen: Heyl, Journ. Amer. Chem. Soc., 39, 1470 (1917). — In Bacterien ein Diaminomonophosphatid: Tamura, Ztsch. physiol. Chem., 87, 85 (1913), bei einem Wasserbacillus nach Tamura, Ebenda, 90, 286 (1914), dagegen ein Monaminomonophosphatid, desgl. in Diphtheriebacillen nach Tamura, Ebenda, 89, 289 (1914). — Hefe: Euler u. Lindner, Chemie der Hefe, Leipzig 1915, p. 70. Histochemische Befunde für Saccharomyces

ellipsoideus: AMATO, Zentr. Bakt., II, *42*, 689 (1915). — Pilze: ZELLNER, Sitz.ber. Wien. Akad., IIb, *124*, 225 (1915); Ebenda, *126*, 183 (1917); Ebenda, *127*, 411 (1918). — Lecithinumsatz bei der Keimung: ZLATAROFF, Biochem. Ztsch., *75*, 200 (1916). Glycerophosphatase in Samen: NĔMEC, Biochem. Ztsch., *93*, 94 (1919); Bull. soc. chim. (4), *27*, 153 (1920). Lecithinspaltendes Enzym in Blut und Chylus: THIELE, Biochem. Journ., *7*, 275 (1913). Phosphatidase: DELEZENNE, Bull. soc. chim. (4), *15*, 421 (1914).

p. 783. Cerebroside. — Cerebrosidartiger Stoff aus ungeschältem Reis: TRIER, Ztsch. physiol. Chem., *86*, 406 (1913). Aus Penicillium glaucum: SULLIVAN, Biochem. Bull., *3*, 87 (1913). — Die Spaltung des tierischen Kephalins liefert Oxyäthylamin: BAUMANN, Biochem. Ztsch., *54*, 30 (1913), eventuell Aminoäthylalkohol: RENALL, Ebenda, *55*, 296 (1913), ferner Stearinsäure: PARNAS, Ebenda, *56*, 17 (1913). LEVENE, Journ. Biol. Chem., *16*, 419 (1913). Übersicht über Cerebroside bei FUCHS in Abderhaldens biochem. Handlexikon, *8*, 469 (1913). THIERFELDER, Ztsch. physiol. Chem., *89*, 236 (1914). — Ferner: MAC ARTHUR, Journ. Amer. Chem. Soc., *36*, 2397 (1914). LEVENE, Journ. Biol. Chem., *24*, 111; *41*, 63, 69 (1916); *25*, 517 (1916); *26*, 115 (1916); *31*, 627, 635 u. 649 (1917); *33*, 111 (1917); *35*, 285 (1918). MAC ARTHUR, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 1375 (1916). PEARSON, Biochem. Journ., *8*, 616 (1914). ROSENHEIM, Ebenda, *9*, 103 (1915); *10*, 142 (1916). BRIGL, Ztsch. physiol. Chem., *95*, 161 (1915). — SULLIVAN, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 1027 (1916), fand Lignocerinsäure in faulendem Eichenholz und denkt an deren Bildung aus cerebronsäureartigen Stoffen.

p. 784. Sterinolipoide der Pflanzen. — Übersicht: FODOR in Abderhaldens biochem. Handlexikon, *8*, 473 (1913). Einteilung: DORÉE, Biochem. Journ., *7*, 616 (1913). MARCUSSON, Chem.-Ztg., *41*, 577 (1917). — Darstellung und Bestimmung: HEPBURN, Biochem. Bull., *2*, 467 (1913); Journ. Franklin Inst., *176*, 405 (1913). LIFSCHÜTZ, Biochem. Ztsch., *54*, 212 (1913). Spektroskopische Methode: SCHREIBER, Münch. med. Woch.sch. (1913), p. 2001. GRIGAUT, Compt. rend. Soc. Biol., *73*, 200 (1913). LIFSCHÜTZ, Münch. med. Woch.sch. (1913), p. 2346. HESS-THAYSEN, Beitr. z. physiol. Chem. d. Cholesterins, Habil.sch. Kopenhagen 1913; Biochem. Ztsch., *62*, 89 (1914). LIFSCHÜTZ, Ebenda, p. 219; Ber. chem. Ges., *47*, 1453 (1914). WESTON, Journ. Med. Res., *29*, 457 (1914). BERG u. ANGERHAUSEN, Chem. Ztg., *38*, 978 (1914). KLOSTERMANN, Ztsch. Unt. Nahr., *27*, 713; *28*, 138 (1914). OLIG, Ebenda, *28*, 129 (1914). Die Digitoninfällung kann schon aus dem unverseiften Material erfolgen. MATTHES, Arch. Pharm., *252*, 694 (1914). KUHN u. WEWERINKE, Ztsch. Unt. Nahr., *28*, 369 (1914). WAGNER, Ebenda, *30*, 265 (1915). MUELLER, Journ. Biol. Chem., *25*, 549 (1916). WINDAUS, Ztsch. physiol. Chem., *101*, 276 (1918). MUELLER, Journ. Biol. Chem., *30*, 39 (1917). LIFSCHÜTZ, Ztsch. physiol. Chem., *101*, 89 (1918). CSONKA, Journ. Biol. Chem., *34*, 577 (1918), für die nephelometrische Bestimmung. FEX, Biochem. Ztsch., *104*, 82 (1920). Kolorimetrische Methoden bei WESTON, Journ. Biol. Chem., *28*, 383. Nephelometrie: CSONKA, Ebenda, *41*, 243 (1920). Die Digitoninmethode empfiehlt sich weitaus am meisten. — Nachweis: KÜHN, BENGEN u. WEWERINKE, Ztsch. Unt. Nahr., *29*, 321 (1915). FRITZSCHE, Ebenda, p. 150. PRESCHER, Ebenda, *33*, 77. PFEFFER, Ebenda, *31*, 38 (1916). ZWIKKER, Pharm. Weekbl., *54*, 101 (1917). MUELLER, Journ. Biol. Chem., *30*, 39 (1917). PRESCHER, Ztsch. Unt. Nahr., *32*, 553 (1916). — Farbenreaktion mit Dimethylsulfat: ROSENHEIM, Biochem. Journ., *10*, 176 (1916). — Nach BERCZELLER, Biochem. Ztsch., *66*, 218 (1914), lassen sich kolloide Cholesterinlösungen soweit reinigen, daß sie wirklich hydrophob sind und die Oberflächenspannung des Wassers fast gar nicht herabsetzen. — Synthetische d-Glucoside von Cholesterin, Sitosterin: SALWAY, Journ. Chem. Soc., *103*, 1022 (1913). — Auch die Fettsäure-Cholesterinester geben Liebermanns Cholestolprobe: AUTENRIETH, Münch. med. Woch.sch. (1913), p. 1776. Flüssige Krystalle: GAUBERT, Bull. soc. Franc. Mineral., *35*, 64 (1913). — Cholesterinester: MAIR, Journ. Pathol. and Bact., *18*, 185 (1913). Oxycholesterinester aus Gehirn: ROSENHEIM, Biochem. Journ., *8*, 74 (1914). — Wollfett: RÖHMANN, Biochem. Ztsch., *77*, 298 (1916). — Oxycholesterin: LIFSCHÜTZ, Ztsch. physiol. Chem., *92*, 383 (1914); *93*, 209 (1914); Biochem. Ztsch., *52*, 206 (1913). Bariummethylatverbindung: NEWBERRY, Journ. Chem. Soc., *105*, 380 (1914). — α-Cholestanol ist nach WINDAUS, Ber. chem. Ges., *46*, 2487 (1913), nur ein Isoamylderivat von Cholesterin und ohne weiteres Interesse. Oxydation von Cholesten: WINDAUS, Ber. chem. Ges., *47*, 1229 (1914). — β-Cholestanol: Überführung von Cholesterin in Koprosterin: WINDAUS, Ber. chem. Ges., *47*, 2384 (1914). ELLIS u. GARDNER, Biochem. Journ., *12*, 72 (1918). Koprosterin: GARDNER u. GODDEN, Ebenda, *7*, 588 (1913). WINDAUS, Ber. chem. Ges., *48*, 857 (1915); *49*, 1724 (1916); Nachr. Ges. Göttingen 1916, p. 92. Oxydation mit Chromsäure: WINDAUS, Ber. chem. Ges., *48*, 851 (1915). Umwandlung in Cholansäure: WINDAUS, Ebenda, *52*, 1915 (1919); Nachr. Ges. Göttingen 1919, p. 157; Ber. chem. Ges., *53*, 614 (1920). — Energische Oxydation mit Salpetersäure: WINDAUS, Ztsch. physiol. Chem., *102*, 160 (1918), führt zu Dinitroisopropan, Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure, Methylglutarsäure. Ferner WESTPHALEN, Ber. chem. Ges., *48*, 1664 (1915). MINOVICI, Bul. de Chim.,

17, 171 (1915). Ozonide: Dorée u. Orange, Journ. Chem. Soc., *109*, 46 (1916). Oxycholesterin: Lifschütz, Ztsch. physiol. Chem., *96*, 342 (1916); *106*, 271 (1919). Hydrierung, Nord, Biochem. Ztsch., *99*, 261 (1919), zeigt einwandfrei die Existenz einer Doppelbindung. Hierzu ferner Fürth u. Felsenreich, Biochem. Ztsch., *69*, 416 (1915). Windaus, Ber. chem. Ges., *50*, 133 (1917). Die Ringsysteme im Cholesterin: Windaus, Ber. chem. Ges., *52*, 162 (1918). Für die Konstitution des Cholesterins vgl. besonders Windaus, Nachr. Ges. Göttingen 1919, p. 237, wo als eine der möglichen Formeln die beistehende angeführt wird:

```
                 CH2
               /    \
   H3C—CH            CH2
       HC             CH—CH2 · CH(CH3) · (CH2)3 · CH(CH3)2
  H2C      \      /
                CH
   HC           CH2
H2C      C————————CH2
H2C      CH       CH
    CHOH CH
```

— Isomerie von Cholestan und Pseudocholestan: Windaus, Ber. chem. Ges., *52*, 170 (1918). Cholesten: Windaus, Ebenda, *53*, 488 (1920). Über das Metacholesterin von Lifschütz vgl. Windaus, Ztsch. physiol. Chem., *109*, 183 (1920). Cholesterinschwefelsäure: Mandel u. Neuberg, Biochem. Ztsch. *71*, 186 (1915). — Abbau des Cholesterins in tierischen Organen: Lifschütz, Ztsch. physiol. Chem., *91*, 309 (1914). — Tierische Sterine: Mueller, Journ. Biol Chem., *21*, 23. Berg u. Angerhausen, Ztsch. Unt. Nahr., *29*, 9 (1915). Lifschütz, Biochem. Ztsch., *83*, 18 (1917). Valentin, Ztsch. physiol. Chem., *98*, 73 (1916). Mueller, Journ. Biol. Chem., *25*, 561 (1916). Rudolf, Ztsch. physiol. Chem., *101*, 99 (1918). Rewald, Biochem. Ztsch., *99*, 253 (1919). — Lipoidfrei gefütterte Tiere bildeten kein Cholesterin, wohl aber Mäuse nach Darreichung von Fett oder Lecithin: Dezani, Arch. farm. sper., *17*, 4 (1914); Giorn. Accad. med. Torino (1914), p. 149; Arch. farm. sper., *19*, 1 (1915). Wacker u. Hueck, Arch. exp. Pathol., *74*, 416 (1914); *71*, 373 (1913). Endogene Cholesterinbildung bei Mäusen ferner Dezani u. Cattoretti, Arch. farm. sper., *19*, 1 (1915). Nährwert: Amato, Biochem. Ztsch.. *69*, 217 (1915). Rosenbaum, Ebenda, *109*, 271 (1920). Physiologische Wirkung: Basten, Virch. Arch., *220*, 176. Windaus, Nachr. Götting. Ges. 1916, p. 301. Beziehungen zum intermediären Fettstoffwechsel: Hueck u. Wacker, Biochem. Ztsch., *100*, 84 (1919). — Phytosterine der Samen: Juglans: Menozzi, Acc. Lincei Roma, *19*, I, 187 (1910). Sitosterin aus Weizenkeimen: Power u. Salway, Pharm. Journ. (4), *37*, 117 (1913). Aus Kapoksamen: Matthes, Arch. Pharm., *251*, 376 u. 438 (1913). Pentadesma Kerstingii: Wagner, Muesmann u. Lampart, Ztsch. Unt. Nahr., *28*, 244 (1914). Hopfenextrakt: Power, Tutin u. Rogerson, Journ. Chem. Soc., *103*, 1267 (1913). — Im Samen von Strychnos Nux vomica nach Heiduschka, Arch. Pharm., *253*, 202 (1915), ein Phytosterin von F 158°, ein Alkohol $C_{35}H_{57}OH$, dem Amyrin nahestehend, ein Alkohol $C_{22}H_{52}OH$, in vieler Hinsicht mit Sycocerylalkohol übereinstimmend. Kapoksamen: Holtz, Dissert. Jena 1913, enthält ein einheitl. Phytosterin, scharf F 136° und stark linksdrehend. Aus Cicer arietinum gewann Zlatarow, Ztsch. Unt. Nahr., *31*, 180 (1916), das krystallisierende Slanutosterin, F 136—37°, mit zwei Doppelbindungen, isomer mit Phytosterin. In Reiskleie nach Weinhagen, Ztsch. physiol. Chem., *100*, 159 (1917), Phytosterin und ein Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{48}$ der zu Phytosterin in naher Beziehung steht. Aus Evonymus-Samen stellte Ferencz, Pharm. Post., *49*, 989 (1916), ein krystallisierendes Phytosterin von F 128—30° dar, Zusammensetzung $C_{27}H_{46}O$. Im Samen von Syzygium Jambolana nach Hart u. Heyl, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 2805 (1916), ein Phytosterol $C_{27}H_{46}O \cdot H_2O$ und ein Phytosterol-d-Glucosid $C_{33}H_{56}O_6$. Für Kohlsamen, Grasfrüchte, Weizenkorn: Ellis, Biochem. Journ., *12*, 154 u. *16*, 160 (1918). Für Bassia longifolia und latifolia Winterstein, Ztsch. physiol. Chem., *105*, 31 (1919). Pinus silvestris: Friedrichs, Svensk. Farm. Tidskr. 1919, Nr. 25, wahrscheinlich Sitosterin. Panicum miliaceum, Prosohirse: Dunbar, Journ. Amer. Chem. Soc., *42*, 658 (1920), Prosol, wahrscheinlich ein Ketoalkohol $C_{24}H_{38}O_2$ von F 279°. — Sitosterin in Strophanthusöl: Heiduschka, Arch. Pharm., *252*, 705 (1914). Maiskeime: Winterstein, Ztsch. physiol. Chem., *95*, 310 (1915). Sitosterin und Stigmasterin: Heiduschka, Arch. Pharm., *253*, 415 (1916). Piniensamen und Walnußöl: Matthes, Arch. Pharm., *256*, 284, 289 u. 302 (1918). Sitosterin und Cholesterin sind nach Windaus u. Rahlen,

Ztsch. physiol. Chem., *101*, 223 (1918), einander außerordentlich ähnlich und ihre Differenz kann nur auf einer strukturellen oder sterischen Isomerie beruhen. — Sitosteringlucosid aus der Wurzel von Smilax ornata: POWER u. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *105*, 201 (1914). Das Hydrocarotin aus der Möhrenwurzel ist nach BESCHKE, Ber. chem. Ges., *47*, 1853 (1914), zu streichen, es ist ein Gemisch von 90% Sitosterin mit 10% Stigmasterin. Zum Nachweise des Onocols aus der Wurzel von Ononis spinosa Mikrosublimation: TUNMANN, Ber. pharm. Ges., *24*, 55 (1914). Aus Ipecacuanhawurzel ein vielleicht mit Cluytiasterin identischer Stoff: CARR u. PYMAN, Journ. Chem. Soc., *105*, 1591 (1914). Rechtsphytosterin aus der Wurzelrinde von Fagara xanthoxyloides: OESTLING, Ber. pharm. Ges., *24*, 308 (1914). — Das Ipuranol und verwandte Verbindungen sind nach POWER u. SALWAY, Journ. Chem. Soc., *103*, 399 (1913), Phytosteringlucoside. Die Komponente ist Sitosterin. Die Formel der „Phytosterolide" ist $C_{33}H_{56}O_6$. Ebenso sind Citrullol, Bryonol, Cluytianol, Trifolianol, Calabarol, Ipurganol, Cucurbitol Sitosterin- oder Stigmasteringlucoside. — In Dicoma anomala (Compositae) fanden TUTIN u. NAUNTON, Pharm. Journ. (4), *36*, 694 (1913), ein Homologes zum Stigmasterin und ein Glucosid desselben. Wurzel von Brauneria angustifolia: HEYL u. HART, Journ. Amer. Chem. Soc., *37*, 1769 (1915). Gloriosa superba: CLEWER, GREEN u. TUTIN, Journ. Chem. Soc., *107*, 835 (1915). Ferula Sumbul: HEYL u. HART, Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 432 (1916). Scilla maritima: BUSCHMANN, Arch. Pharm., *257*, 79 (1919). Althaeawurzel: FRIEDRICHS, Ebenda, p. 288, zeigen anscheinend alle verwandte Verhältnisse. — Phytosterin aus Tinevelly-Senna, Cassia angustifolia: TUTIN, Journ. Chem. Soc., *103*, 2006 (1913). Aus Blättern und Zweigen von Daviesia latifolia: POWER u. SALWAY, Ebenda, *105*, 767 (1914). Aus blühenden Zweigen von Clematis Vitalba Sitosterin, Stigmasterin und Stigmasteringlucosid: TUTIN u. CLEWER, Ebenda, *105*, 1845 (1914). Blätter von Adonis vernalis: HEYL, HART u. SCHMIDT, Journ. Amer. Chem. Soc., *40*, 436 (1918). — Chortosterin aus Blättern: ELLIS, Biochem. Journ., *12*, 154 (1918). Das Phytosterol aus Rumex crispus scheint nach BEAL u. OKEY, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 693 (1919), mit Rhamnol identisch. — Xanthosterin aus der Rinde von Xanthoxylon Budrunga DC ist ein Alkohol $C_{23}H_{39}(OH)$, Nädelchen aus Petroläther, F 213—14°, der die bekannten Reaktionen gibt: DIETERLE, Arch. Pharm., *257*, 260 (1919). Arnidiol aus Arnicablüten nach KLOBB, Bull. soc. chim. (3), *33*, 1075 (1905), ein zweiwertiger Sterinalkohol $C_{28}H_{44}(OH)_2$ oder $C_{29}H_{46}(OH)_2$. Blüten von Anthemis nobilis, nach POWER u. BROWNING jun., Journ. Chem. Soc., *105*, 1829 (1914), ein Gemisch der Glucoside von Sitosterin (überwiegend) und Stigmasterin. Taraxasterin $C_{29}H_{46}O$. Das Anthesterin von KLOBB dürfte unreines Taraxasterin gewesen sein. Phytosteiinglucosid aus den Blüten von Matricaria Chamomilla: POWER u. BROWNING jun., Journ. Chem. Soc., *105*, 2280 (1914). — Pollen von Ambrosia artemisiifolia und trifida: 0,34% Phytosterol: KOESSLER, Journ. Biol. Chem., *35*, 415 (1918). — Betulin: TRAUBENBERG, Chem. Zentr. 1913, I, p. 16. — Im Milchsaft der Alstonia scholaris α-Amyrin und β-Amyrinacetat, sowie Lupeol: ULTÉE, Chem. Weekbl., *11*, 456 (1914). — Phytosterin aus Boletus edulis: WINTERSTEIN, REUTER u. KOROLEW, Landw. Vers.stat., *79/80*, 541 (1913). Aus Lycoperdon gemmatum ein Sterin $C_{10}H_{16}O$, nicht durch Digitonin fällbar, gibt die Proben nach LIEBERMANN u. SALKOWSKI: IGEKUCHI, Ztsch. physiol. Chem., *92*, 257 (1914). Fernere Angaben hinsichtlich höherer Pilze bei ZELLNER, Sitz.ber. Wien. Akad., IIb, *124*, 225 (1915); *126*, 183 (1917). Für das Mycosterin aus Elaphomyces hirtus ISSOGLIO, Gazz. chim. ital., *47*, 31 (1917). Für Polyporeen: ELLIS, Biochem. Journ., *12*, 173 (1918). Hier auch Angaben für Algen: Laminaria, ferner Sphagnum u. a. Für Scleroderma: ZELLNER, Sitz.ber. Wien. Akad., IIb, *127*, 411 (1918). — Phytosterine der Hefe: EULER u. LINDNER, Chemie der Hefe usw., Leipzig 1915, p. 71. — Bei einem Wasserbacillus fand TAMURA, Ztsch. physiol. Chem., *90*, 286 (1914), wohl Lecithin, doch keine Lipoide mit Cholesterinreaktion. Bei Mycobacterium lacticola und Bac. tuberculosis kommt nach TAMURA, Ebenda, *87*, 85 (1913), ein höherer Alkohol als Fettsäureester vor, das Mycol $C_{29}H_{56}O$, der die Sterine anscheinend vertritt. — Zugunsten der Annahme, daß die optische Aktivität des Erdöls von Cholesterinabkömmlingen herrührt, spricht sich MARCUSSON, Chem.-Ztg., *38*, 1243 (1914) aus.

p. 802. Pflanzliche Chromolipoide. — Übersicht: LUBIMENKO, Compt. rend., *158*, 510 (1914). WEST, Biochem. Bull., *4*, 151 (1915). — Nachweis und Vorkommen: WISSELINGH, Pharm. Weekbl., *52*, 969 (1915). KRYŽ, Ztsch. Unt. Nahr., *36*, 125 (1919). Mikrochemischer Nachweis: WISSELINGH, Flora, *107*, 371 (1915). — Spektroskopische Untersuchungen: DHÉRÉ u. RYNCKI, Compt. rend., 157, 501 (1913). Für alle UV-Strahlen bis λ 225 große Durchlässigkeit. Reflexion von UV-Strahlen durch gelbe Blüten: MICHAUD u. FIDEL TRISTAN, Arch. Sci. Phys. et nat. Genève, *37*, 47 (1914). — Lipochrome und Chromolipoide: CIACCIO, Biochem. Ztsch., *69*, 313 (1915). — Rhodoxanthin, ein neues Isomeres des Xanthophylls: MONTEVERDE u. LUBIMENKO, Bull. Acad. St. Pétersb. (1913), p. 1007 u. 1105. — Carotinoid aus Luftwurzeln von Dracaena und Coelogyne:

Hryniewiecki, Kosmos, Lemberg, *38*, 1468 (1913). Der Wurzelfarbstoff aus der Scrophulariacee Escobedia scabrifolia: „Palillo", „Azafran", gibt eine blaue Reaktion mit Schwefelsäure: Hartwich, Schweiz. Apoth.-Ztg. 1914, Nr. 21. — Carotin aus Rindergallensteinen: H. Fischer u. Röse, Ztsch. physiol. Chem., *88*, 331 (1913). Carotin und Xanthophyll in Butterfett, corpus luteum, Blutserum: „Lactochrom" aus Milchmolke, wahrscheinlich mit Urochrom identisch: Palmer u. Eckles, Journ. Biol. Chem., *17*, 191, 211, 223, 237 u. 245 (1914). Stammt aus der Nahrung. Carotinoid der Chrysomeliden: Schulze, Sitz.ber. naturforsch. Freunde 1914, p. 398. — Das Xanthophyll in Eigelb, Körperfett und Blutserum des Huhnes ist mit dem pflanzlichen Xanthophyll identisch: Palmer, Journ. Biol. Chem., *23*, 261 (1915); Ebenda, *27*, 27 (1916). — Carotingewebe der Käferflügeldecken: Kremer, Zoolog. Jahrb., *41*, 175 (1919). Die Lipophoren bei Reptilien: Schmidt, Ztsch. wiss. Mikrosk., *35*, 29 (1918). Der rote Farbstoff der Crustaceen: Verne, Compt. rend. Soc. Biol., *83*, 963 (1920). Die Lipochrome des Blutserums und deren Funktion: Hymans van den Bergh u. Muller, Akad. Wet. Amsterdam, *28*, 612 (1920); Biochem. Ztsch., *108*, 279 (1920). — Früchte: Nach Duggar, Washington Univ. Stud., *1*, Nr. 1 (1913), wird das (von ihm in „Lycopersicin" umbenannte) Tomatenpigment in unreifen Früchten bei Temperaturen oberhalb 30° in der Ausbildung gehemmt. In sauerstoffreier Atmosphäre unterbleibt die Rötung. — Momordica-Arillen zeigen die Farbstoffhemmung durch höhere Temperatur gleichfalls, nicht aber die Früchte von Capsicum. Der Farbstoff von Capsicum ist von Lycopin verschieden: Atkins u. Sherrard, Sci. Proc. Roy. Soc. Dublin, *14*, 328 (1915). Über das Vorkommen und die Verbreitung von Lycopin vgl. Lubimenko, Rev. gén. Bot., *25* bis, 475 (1914). Das Caroten in der Hagebuttenfruchtschale: Kryž, Ztsch. Unt. Nahr., *38*, 364 (1919). — Krystallis. Caroten im Saum der Nebenkrone von Narcissus poeticus: Molisch, Ber. bot. Ges., *36*, 281 (1918). — Über das Crocetin aus Safran: Decker, Arch. Pharm., *252*, 139 (1914). Nachweis von Crocetin: Tunmann, Apoth.-Ztg., 1916, *31*, 237. — Vorkommen von Caroten in fetten Ölen: Gill, Journ. Ind. Eng. Chem. *10*, 612 (1918). — Algen: Bedingungen der Hämatochrombildung bei Haematococcus pluvialis: Pringsheim, Beitr. z. Biol., d. Pfl., *12*, 413 (1915). Nahrungsmangel begünstigt. — Caroten bei Fusarium: Bezsonow, Compt. rend., *159*, 448 (1914). Rote Formen von Torula: Schimon, Dissert. Techn. Hochschule München 1911. Chapman, Biochem. Journ., *10*, 548 (1916). Carotinkrystalle bei Humaria und Ascophanus: Boedyn u. Overeem, Hedwigia, *59*, 307 (1918).

p. 811. Vegetabilische Wachse: Ad. Grün, Abderhaldens Biochem. Handlexikon, *8*, 457 (1913). — Bienenwachs: Fischer, Ztsch. öffentl. Chem., *20*, 313, 409 (1914). Seifert, Seifensied.-Ztg. (1913), p. 1029. — Ryan, Sci. Proceed. Roy. Dublin Soc., *12*, 210 (1909). Fischer, Ztsch. öffentl. Chem., *21*, 177 (1915). Fabris, Staz. Sper. Agr. ital., *48*, 595 (1915). Gadamer, Arch. Pharm., *255*, 425 (1917). Buchner, Chem.-Ztg., *42*, 373 (1918). Bohrisch, Pharm. Zentr. Halle, *60*, 455 (1919). Chinesisches Wachs: Gascard, Compt. rend., *170*, 1326 (1920). Gheddawachs enthält keinen Myricylalkohol: Buchner u. Fischer, Ztsch. öffentl. Chem., *19*, 147 (1913); Ztsch. angew. Chem., *28*, 303 (1915). Lipp u. Kovacs, Journ. prakt. Chem., *99*, 243 (1919). Lipp u. Casimir, Ebenda, p. 256. — Ferner über tierisches Wachs bei Tachardia lacca: Gascard, Compt. rend., *159*, 258 (1914). Wachsdrüsen und Wachsausscheidung bei Psylla alni: W. Brenner, Ztsch. wiss. Insekt. Biol., *13*, 6 (1917). — Über den Melissylalkohol aus Bienenwachs und Carnaubawachs vgl. Heiduschka u. Gareis, Journ. prakt. Chem., *99*, 293 (1919). Gascard, Compt. rend., *170*, 886 (1920). — Mikrochemie: Molisch, Mikrochemie d. Pfl., Jena 1913, 111. — Carnaubawachs: Lüdecke, Seifensied.-Ztg., *41*, 4 (1914). — Candelillawachs enthält nach H. Meyer u. Soyka, Monatsh. f. Chem., *34*, 1159 (1913), 18—20% Harz, 74—76% Dotriakontan $C_{32}H_{66}$, F 71° und 5—6% eines Oxylactons, wenn nicht identisch so isomer mit Lanocerinsäurelacton $C_{30}H_{58}O_3$. Auch A. Zimmermann, Der Pflanzer, *8*, 249 (1912). Farcy, Ann. des Falsific., *13*, 97 (1920). — Wachs von Kapokfaser nach Matthes u. Streicher, Arch. Pharm., *251*, 438 (1913): Palmitinsäure, 1% Linolensäure, 38% Linolsäure und 61% Ölsäure. Leinen- und Hanffaser: Bianchi u. Malatesta, Ann. di chim. appl., *1*, 281 u. 297 (1917). — Hopfenextrakt: wenig Cerotinsäurecetylester, Cerylalkohol, Hentriakontan, Cerotinsäure: Power, Tutin u. Rogerson, Journ. Chem. Soc., *103*, 1267 (1913). — Juniperus- und Sabinasäure: Bougault, Journ. Pharm. et Chim. (7), *1*, 425 (1910), $CH_2OH.(CH_2)_{14}.COOH$ und $CH_2OH.(CH_2)_{10}.COOH$, Oxypalmitin- und Oxylaurinsäure. Das Oxydationsprodukt der Juniperussäure ist identisch mit Thapsiasäure. Die Sabinasäure liefert die bisher nur synthetisch bekannte Dekamethylendicarbonsäure. — Wachs von Blättern. Mesembryanthemum: Zwicky, Dissert. Zürich 1914. Verschiedene Vorkommnisse bei Keegan, Chem. News, *111*, 289 (1915); 112, 203 (1915); Chem. Zentr. 1916, I, p. 1251. Espartogras: Budde, Journ. Soc. Chem. Ind., *35*, 401 (1916). Für Primula, Rumex, Narcissus: Keegan, Chem. News, *114*, 74 (1916). Empetrum: van Itallie, Pharm. Weekbl., *55*, 709 (1918). Helinus: Goodson, Journ. Chem. Soc., *117*, 140 (1920). —

Agave: ZELLNER, Ztsch. physiol., Chem., *104*, 2 (1918). Ceanothus: SCALIONE, Journ. Ind. Eng. Chem., *8*, 411 (1916). — Sojabohne: STREET u. BAILEY, Journ. Ind. Eng. Chem. *7*, 853 (1915). — Milchsaft: ULTÉE, Pharm. Weekbl., *52*, 1097 (1915). — Moose, Polytrichum: KEEGAN, Chem. News, *112*, 295 (1915). — Diatomeenwachs aus Infusorienerde durch Toluol extrahiert: ANDÉS, Chem. Techn. Industr. 1918, H. 35, 1—2. Montanwachs aus irischem Torf enthält Montansäure: $C_{28}H_{56}O_2$ als einziges sauren Bestandteil: RYAN u. DILLON, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., *12*, 202 (1909). RYAN u. ALGAR, Proc. Roy. Irish Acad., B, *30*, 97 (1913). Die Montansäure aus dem Bitumen der Braunkohle ist nach H. MEYER u. BROD, Monatsh. f. Chem., *34*, 1143 (1913), nicht die normale Fettsäure mit 28 C-Atomen.

Zu Band II:

p. 4. Eiweißkrystalle in den Zellkernen von Albuca: SOLLA, Österr. Bot. Ztsch., *69*, 110 (1920).

p. 6. Reindarstellung von Eiweißkörpern: HERZFELD u. KLINGER, Biochem. Ztsch., *102*, 89 (1920). — Kolloidzustand der Proteine: FODOR, Kolloid-Ztsch., *27*, *58*, (1920). — Viscosität: HENDERSON, FENN u. COHN, Journ. Gener. Physiol., *1*, 387 (1919), Ebenda, p. 459. — Quellung: HOOKER u. FISCHER, Kolloid-Ztsch., *26*, 49 (1920). TOLMAN u. BRACEWELL, Journ. Chem. Soc., *41*, 1503 (1919). — Adsorption: BRACEWELL, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 1511 (1919). ABDERHALDEN u. FODOR, Kolloid-Ztsch., *27*, 49 (1920). — Fällungsoptimum: MICHAELIS, Biochem. Ztsch., *103*, 178 (1920). WAGNER, Ebenda, *104*, 190 (1920). — Isoelektrischer Punkt: COHN, GROSS u. JOHNSON, Journ. Gener. Physiol., *2*, 145 (1919). COHN, Proc. Acad. Sci. Washingt., *6*, 256 (1920). — Besonders auch J. LOEB, Journ. Gener. Physiol., *1*, 39 u. 237, Bd. III, p. 363; Bd. V, p. 559 (1919). — Leitfähigkeit von Eiweißlösungen: MANDOKI u. POLANYI, Biochem. Ztsch., *104*, 254 (1920). — Acidalbumin: ADOLF u. SPIEGEL, Biochem. Ztsch., *104*, 175 (1920).

p. 21. Bei Gegenwart von Uran- oder Eisensalzen werden Proteine und Peptone hydrolysiert, die Aminosäuren teilweise in Aldehyde bzw. Aldehydosäuren übergeführt: NEUBERG, Biochem. Ztsch., *13*, 305 (1908); *29*, 279 (1910). Gleiche Effekte durch die photodynamische Wirkung von gewissen Anthracenfarbstoffen: Ebenda, *61*, 315 (1914).

p. 27. Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL: JONES, Journ. of Pharm., *13*, 489 (1919). PITTARELLI, Journ. Pharm. et Chim. (7), *20*, 32 (1919). HAHN, Dtsch. med. Woch.sch., *46*, 428 (1920). FEARON, Chem. Zentr. 1920, IV, p. 4. — Reaktion auf Pyrrol: SALKOWSKI, Biochem. Ztsch., *103*, 185 (1920). — Glutaminsäure: CORTI, Ztsch. Zuckerind. Böhm., *42*, 108 (1918). — Harnstoffbildung bei der Oxydation von Eiweiß und Aminosäuren: FOSSE, Compt. rend., *168*, 169 u. 320 (1919). — Oxyproteinsäure: MADINAVEITIA, Zentr. Biochem., *22*, 138. — Thyroxin, die krystallisierbare Jodverbindung in der Schilddrüse, ist nach KENDALL, Journ. Biol. Chem., *39*, 125 und *40*, 265 (1919), die 4,5,6-Trihydro-4,5,6-trijod-2-oxy-β-indolpropionsäure. — Zur Frage des sogenannten „aktiven Albumins" vgl. O. LOEW, Chem.-Ztg., *44*, 417 (1920). — Hausmanns Methode der N-Verteilung: JODIDI u. MOULTON, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 1526 (1919). — VAN SLYKES Methode: HART u. SURE, Journ. Biol. Chem., *28*, 241. HOLM, Journ. Amer. Chem. Soc., *42*, 611 (1920). ANDERSEN, Chem. Zentr. 1920, IV, p. 113. KOEHLER, Journ. Biol. Chem., *42*, 267 (1920). — Zur Estermethode: FOREMAN, Biochem. Journ., *13*, 378 (1919). — Ammoniakbestimmung: HAHN u. KOOTZ, Biochem. Ztsch., *105*, 220 (1920). — Bestimmung von Aminosäuren mittels der Wasserstoffelektrode: TAGUE, Journ. Amer. Chem. Soc., *42*, 173 (1920). — Die freien Amidogruppen der Eiweißkörper: EDLBACHER, Ztsch. physiol. Chem., *108*, 287 (1919). — Melaninbildung: HOLM u. GORTNER, Journ. Amer. Chem. Soc., *42*, 632 u. 821 (1920). ROXAS, Journ. Biol. Chem., *27*, 71. HOEFFT, Biochem. Ztsch., *104*, 1 (1920); *106*, 207 (1920). — Einwirkung von Diazomethan auf Aminosäuren: HERZIG u. LANDSTEINER, Biochem. Ztsch., *105*, 111 (1920). Synthese von β-Aminosäuren: MANNICH u. KATHER, Ber. chem. Ges., *53*, 1368 (1920). — Glutaminsäure: CORTI, Ztsch. Zuckerind. Böhm., *42*, 108 (1918). KARRER, Helv. Chim. Act., *2*, 436 (1919). — Oxyglutaminsäure: DAKIN, Biochem. Journ., *13*, 398 (1919). — Tryptophan: FEARON, Dublin Journ. Med. sci., *4*, 28 (1920). FÜRTH, Biochem. Ztsch., *109*, 103, 124 u. 153 (1920). — Anteil von Tyrosin und Tryptophan an der Xanthoproteinreaktion: MÖRNER, Ztsch. physiol. Chem., *107*, 203 (1919). — Histidin: GERNGROSS, Ebenda, *108*, 50 (1919). — Guanidin: SMITH, Journ. Biol. Chem., *28*, 399.

p. 60. Elektrischer Gleichstrom hydrolysiert Proteine und Peptone; die Aminosäuren werden unter Ammoniakabspaltung in Aldehyde umgewandelt: NEUBERG, Biochem. Ztsch., *17*, 270 (1909).

p. 70. Dipeptid der Asparaginsäure: RAVENNA, Gazz. chim. ital., *50*, I, 251 (1920).

p. 73. Pepsinwirkung: GABATHULER, Fermentforsch., *3*, 81 (1920). NORTHROP, Journ. of Gener. Physiol., *1*, 607. Substratbindung bei Pepsin: NORTHROP, Ebenda, *2*, 113 (1919). Zerstörung durch Alkali: MICHAELIS u. ROTHSTEIN, Biochem. Ztsch., *105*, 60 (1920). Wirkungsmechanismus: GYEMANT, Biochem. Ztsch., *105*, 155 (1920). Bedeutung der Magen-HCl: TRAUBE, Biochem. Ztsch., *107*, 295 (1920). Pepsinbestimmung: NORGAARD, Ebenda, *107*, 145 (1920). Einfluß kolloidaler Kohlenhydrate auf peptische Verdauung: TOGAWA, Biochem. Ztsch., *109*, 18 (1920). — Papaya-Enzym: ERNST, Dissert. tierärztl. Hochsch. Hannover 1916. POZERSKI, Compt. rend. Soc. Biol., *83*, 657 (1920). — Labgerinnung: DOYON, Compt. rend. Soc. Biol., *83*, 918 (1920). — Pankreasenzym: SHERMAN, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 1855 (1919). — Verdauung pflanzlichen Zellinhaltes im Insektendarm: BIEDERMANN, Pflüg. Arch., *178*, 392 (1919). Angreifbarkeit von Hefe: WALTER, Ebenda, *181*, 271 (1920).

p. 92. Eiweißbestimmung und Eiweißreaktionen: Fällung durch Kupfersalze: OSBORNE u. LEAVENWORTH, Journ. Biol. Chem., *28*, 109. Xanthoproteinreaktion: MÖRNER, Ztsch. physiol. Chem., *107*, 203 (1919). — Nachweis geringer Eiweißmengen: GANASSINI, Bill. Chim. Farm., *58*, 313 (1919). O. MAYER, Ztsch. analyt. Chem., *58*, 337 (1919). MARIE, Ann. Inst. Pasteur, *34*, 159 (1920).

p. 93 ist hervorzuheben, daß eine große Reihe von Aminen, Aminoaldehyden, Aminosulfonsäuren und organischen Ammoniumsalzen mit Triketohydrindenhydrat geradeso wie Aminosäuren reagiert: NEUBERG, Biochem. Ztsch., *56*, 500 (1913). Minimale Fäulnis von Eiweiß genügt, um stark positive Reaktion hervorzurufen: Ebenda, *67*, 56 (1914).

p. 96. Eiweißarten, Caseinogen: FOREMAN, Biochem. Journ., *13*, 378 (1919). Weizenkleber: LÜERS u. OSTWALD, Kolloid-Ztsch., *27*, 34 (1920). HOOKER u. FISCHER, Ebenda, *26*, 49 (1920). Gelatine: SALKOWSKI, Ztsch. physiol. Chem., *109*, 32 (1920).

p. 104. Nucleoproteide. Hefenucleinsäure: STEUDEL, Ztsch. physiol. Chem., *108*, 42 (1919). LEVENE, Journ. Biol. Chem., *41*, 483 (1920). THANNHAUSER, Ztsch. physiol. Chem., *109*, 177 (1920). Pankreasnucleinsäure: FEULGEN, Ebenda, *108*, 147 (1919). HAMMARSTEN, Ebenda, *109*, 141 (1920). Pyrimidinderivate: JOHNSON, Journ. Ind. Eng. Chem., *10*, 306 (1918); Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 782 (1919).

p. 128. Eiweißumsatz durch Bacterien und Pilze. — Hefeeiweißkörper: THOMAS u. CHABAS, Compt. rend., *170*, 1622 (1920). Autolyse der Hefe: SVÁNBERG u. EULER, Fermentforsch., *4*, 90 (1920). — Aminosäurenminimum bei tierischer Ernährung: OSBORNE, Journ. Biol. Chem., *25*, Nr. 1 (1916). Energiefaktor und Proteinfaktor: MENDEL, Journ. Amer. Med. Assoc., *64*, 159 (1915). — Bildung von Cyansäure durch Oxydation organischer Substanzen: FOSSE, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 1062 (1919). — Bacterieneiweißkörper: TOENIESSEN, Münch. med. Woch.sch., *66*, 1412 (1919). SALKOWSKI, Ztsch. physiol. Chem., *109*, 49 (1920). — Wachstum von Bacterien auf arteigenem und artfremdem Eiweiß: EISLER, Zentr. Bakt., I, *81*, 196 (1918). — Bacterieller Abbau von Polypeptiden: OTSUKA, Act. Schol. Med. Univ. Kioto, I, p. 199 (1916). — Eiweißfäulnis: SANDER, Naturwiss. Woch.sch., *17*, 593 (1918). Proteolyse und Indolbildung: WOLLMAN, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 1263 (1919). — Proteinogene Amine: GUGGENHEIM, Die biogenen Amine usw., Berlin, Springers Monographien, 1920. LÖFFLER Ver. Schweiz. naturf. Ges., Jahresvers. 1917, p. 310, Zürich 1919. — Tyrosinabbau: HIRAI, Act. Schol. Med. Univ. Kioto, *2*, 425 (1918). SASAKI, Ebenda, *1*, 103 (1916). TSUDJI, Ebenda, p. 439 (1917); *2*, 115 (1918). Phenylalanin: AMATSU u. TSUDJI, Ebenda, *2*, 447 (1918). Abbau von Histidin: RAISTRICK, Biochem. Journ., *13*, 446 (1919). HIRAI, Act. Schol. Med. Univ. Kioto, *3*, 1 (1919).

p. 142. Für die Leichenwachsbildung ist nur die Art und Weise der Entstehung aus Fett oder Eiweiß noch fraglich. Daß Kohlenhydrate nicht in Betracht kommen, steht wohl fest.

p. 145. Anm. 11: Herleitung der δ-Aminovaleriansäure aus Prolinkörpern: NEUBERG, Biochem. Ztsch., *7*, 181 (1907). Umwandlung von α-Pyrrolidincarbonsäure in δ-Aminovaleriansäure durch Fäulnisbacterien: Ebenda, *37*, 490 (1911).

p. 151. Über EFFRONTS Versuche über Umwandlung von Aminosäuren und den Nachweis, daß es sich dabei um Fäulnisbacterienwirkung handelt, vgl. NEUBERG u. CAPPEZUOLI, Biochem. Ztsch., *18*, 424 (1909).

p. 154. Stickstoffernährung von Bacterien und Pilzen. Sproßpilze: NAUMANN, Ztsch. techn. Biol., *7*, 1 (1919). THOMAS, Ann. Inst. Pasteur, *33*, 777 (1919). BOKORNY, Allg. Brau- u. Hopf.-Ztg., *59*, 1323 (1919). LAMPITT, Biochem. Journ., *13*, 459 (1919).

Umwandlung von Cyanamid in Harnstoff durch Bodenbacterien: Mazé, Vila u. Lemoigne, Compt. rend., *169*, 921 (1919).

p. 163. Ehrlich u. Lange haben bezüglich der Entstehung von Glykolsäure aus Betain nur eine Annahme geäußert.

p. 169. Harnstoffgärung. Harnstoff-Bacterien: Stapp, Zentr. Bakt., II, *51*, 1 (1920). — Urease: Partos, Biochem. Ztsch., *103*, 292 (1920). Barendrecht, Akad. Wet. Amsterdam, *27*, 1113; *28*, 23 (1919).; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *39*, 2 (1920). — Harnstoffbestimmung: Philibert, Journ. Pharm. et Chim. (7), *19*, 335 (1919). Lescoeur, Ebenda, *2*, 305 (1919). Slosse, Compt. rend. Soc. Biol., *82*, 1402 (1919). Bahlmann, Nederl. Tijdschr. Geneesk., I, *64*, 473 (1920). Grigaut u. Guérin, Journ. Pharm. et Chim., *19*, 233 (1919).

p. 173. Denitrifikation: Beijerinck, Akad. Wet. Amsterdam, *28*, 845 (1920). Nitritprobe mit Carbazol: Fearon, Journ. Dublin Med. Sci., *4*, 28 (1920).

p. 181. Nitrifikation. — Verlauf der Nitrifikation zu verschiedenen Jahreszeiten: Lemmermann, Zentr. Bakt., II, *50*, 33 (1920). — Katalytische Oxydation von Ammoniak: Pascal u. Decarrière, Bull. soc. chim. (4), *25*, 489 (1919). — Reaktion auf Nitrite: Hermans, Pharm. Weekbl., *57*, 462 (1920). — N-Bestimmung in Natriumnitrat: Butt, Journ. Ind. Eng. Chem., *12*, 352 (1920).

p. 192. Assimilation von Stickstoffgas. — Die Bedeutung der ektotrophen Mycorrhiza für die höheren Pflanzen: Rexhausen, Beitr. z. Biol. d. Pfl., *14*, 19 (1920). — Die Bautypen der Wurzelknöllchen: Shibata u. Tahara, Bot. Mag. Tokyo, *31*, 157 (1917). Verhalten des Kerns in den Knöllchenzellen von Podocarpus: Schürhoff, Ber. bot. Ges., *37*, 373 (1919). — Anpassung von Nichtleguminosen an Knöllchenbacterien: Blunck, Zentr. Bakt., II, *51*, 87 (1920). — Impfung mit Nitragin: Simon, Sächs. landw. Ztsch., 1919, p. 292. Mahner, Land- und forstw. Mitteil. 1919, p. 70. Raebiger u. Heinz, Ber. d. Bakt. Inst. d. Landwirtsch.-Kammer f. d. Prov. Sachsen, Halle 1916/17, p. 24. — Azotobacter: Löhnis u. Smith, Journ. Agr. Res., *6*, 675 (1916). Als eine neue stickstoffixierende Form beschrieb Bondorff, Kgl. Vet. og Landbohöjskole Aarskr. Kopenhagen 1918, p. 364 Planobacillus nitrofigens. Zur Frage der Stickstofffixierung durch Algen: B. Moore u. Webster, Proc. Roy. Soc. Lond., B, *91*, 201 (1920). — „Bacterisierter Torf“: Bottomley, Bot. Journ., *3*, 49 (1914); Proc. Roy. Soc. Lond., B, *88*, 237 (1914). — Volutin bei Azotobacter: Schmidt, Zentr. Bakt., II, *50*, 44 (1920).

p. 222. Algen. — Ernährung von Spirogyra mit verschiedenen Stickstoffverbindungen: Bokorny, Allg. Brau.- u. Hopf.-Ztg., *59*, 1323 (1919). — Kultur von Paramaecium in definierter Nährlösung: Peters, Journ. of Physiol., *53*, CVIII (1920).

p. 228. Reserveproteide der Samen. — Reiskleieschicht: Kondo, Ber. Ohara-Institut, I, p. 219 (1917). — β-Oxyglutaminsäure unter den Spaltprodukten von Glutenin und Gliadin: Dakin, Biochem. Journ., *13*, 398 (1919). Aus Phaseolin erhielten Finks und Johns, Journ. Biol. Chem., *41*, 375 (1920), 0,84% Cystin, 6,11% Arginin, 3,32% Histidin und 7,88% Lysin. — Eiweißstoffe der Samtbohne von Stizolobium Deeringianum: Johns u. Waterman, Journ. Biol. Chem., *42*, 59 (1920).

p. 242. Samenkeimung. — Fermente in keimenden Ölsamen: Fernandez, u. Pizarroso, Chem. Zentr., 1920, I, p. 225. Verhalten der Wände der Aleuronzellen bei keimendem Weizen: Scheffer, Ztsch. ges. Getreidewes., *12*, 41 (1920). — Dipeptide von Asparagin: Ravenna u. Bosinelli, Rend. Acc. Lincei Roma (5a), *28*, (1919), p. 137; Gazz. chim. ital., *49*, II, 303 (1920). — Asparagin und Glykokoll, Metallverbindungen: Bernardi, Gazz. chim. ital., *49*, II, 318 (1920). — Urease: Wester, Chem. Weekbl., *16*, 1442 u. 1461 (1919); Ebenda. p. 1548 u. 1552; Pharm. Zentr.Halle, *61*, 293 (1920); Ebenda, p. 377. Pool, Pharm. Weekbl., *57*, 178 (1920). Pin yin yi, Ber. dtsch. pharm. Ges., *30*, 178 (1920). Dox, Amer. Journ. Pharm., *92*, 153 (1920).

p. 287. Methyltyrosin: Winterstein, Ztsch. physiol. Chem., *107*, 314 (1919).

p. 291. Eiweißstoffe der Spinatblätter: Osborne u. Wakeman, Journ. Biol. Chem., *42*, 1 (1920). Kranke Pflanzen: Jodidi, Journ. Amer. Chem. Soc., *42*, 1061 (1920). — Proteasen: Fisher, Biochem. Journ., *13*, 124 (1919). Chymase von Solanum elaeagnifolium: Bodansky, Journ. Biol. Chem., *27*, 103. — Pflanzengallen: Branhofer u. Zellner, Ztsch. physiol. Chem., *109*, 166 (1920). Heterotrophe Phanerogamen: Zellner, Monatsh. f. Chem. *40*, 293 (1919). Amine im Kraut von Capsella: Cappenberg, Apoth.-Ztg., *35*, 261 (1920). — Eiweißbildung in den Blättern: Tschirch, Schweiz. Apoth.-Ztg., *57*, 691 (1919). — Reduktion der Salpetersäure in grünen Zellen: Warburg, Naturwiss., *8*, 594 (1920). Bei Chlorella gelang es durch Darreichung von undissoziierter Salpetersäure, was man durch Nitratzusatz erreicht, die Reduktion der Salpetersäure so stark zu beschleunigen, daß sie im Dunkeln 50%, bei Belichtung 150% des Gesamtstoffwechsels ausmacht. Auch narkotisierte belichtete Kulturen lieferten das Dreifache an Extrakohlensäure gegenüber Dunkelkulturen. Der Vorgang

entspricht der Gleichung $HNO_3 + H_2O + 2C = NH_3 + 2CO_2 + 162000$ cal. In der umgebenden Flüssigkeit findet man Ammoniak. — Die Reduktion der Nitrate und Nitrite behandeln ferner BAUDISCH u. P. MAYER, Biochem. Ztsch., *107*, 1 (1920).

p. 307. Aufnahme von Stickstoffverbindungen durch die Wurzeln. Ammoniumsalze: SÖDERBAUM, Biedermanns Zentr. Agr. Chem., *49*, 329 (1919). Feldversuche mit N-Düngern: SCHNEIDEWIND, Mitteil. Dtsch. Landw. Ges. 1918, p. 168. N-Hunger: BOUCQUET, Intern. Agr. techn. Rdsch., VIII, p. 930 (1917). — Kalkstickstoff: LINTER, Calciumcyanamid und Dicyanamid als Vegetationsfaktoren, Königsberg 1917. Wirkung von Cyanamid und Dicyanamid: MAZÉ, VILA u. LEMOIGNE, Compt. rend., *169*, 804 (1919). KNAUER, ref. Bakt. Zentr., II, *50*, 187. HÜBNER, Ebenda, EBHARDT u. PREISS, Ebenda. RIEGER, Ebenda, p. 187. — Organische N-Verbindungen in Böden: LATHROP, Journ. Franklin Inst., *183*, 169; Chem. News, *115*, 221 (1917); Journ. Franklin Inst., *183*, 465 (1920). — Inoculationsversuche mit N-Verbindungen: CIAMICIAN u. RAVENNA, Mem. Accad. Bologna (7), *6*, 1918—19 (1919). Heterotrophe Phanerogamen: ZELLNER, Monatsh. f. Chem., *40*, 293 (1919).

p. 321. Tierfangende Pflanzen: — Sarracenia: HEPBURN, JOHN u. JONES, Journ. Franklin Inst., *189*, 147 (1920).

p. 327. Mineralstoffe und Bacterien. — Halophile Bacterien: KLEBAHN, Mitteil. Inst. allg. Bot. Hamburg, *4*, 1 (1919). — Die Bacterienflora des destillierten Wassers: LANSBERG, Zentr. Bakt., II, *51*, 280 (1920). — Äquilibrierte Salzlösungen für Bacterien: ZEUG, Arch. Hyg., *89*, 176 (1920). — Höhere Pilze: Asche von Aspergillus niger bei Züchtung in saurer Lösung; MOLLIARD, Compt. rend., *169*, 990 (1919). Organische Bindung der Aschenstoffe und Nährwert: GRUMME, Therap. Monatsh., *33*, 421 (1919). Wirkung reduzierter Kaliumgabe: MOLLIARD, Compt. rend., *170*, 949 (1920). Ersatz von Kali durch andere radioaktive Elemente: ZWAARDEMAKER, Journ. of Physiol., *53*, 273 (1920). Verringerte Darreichung von Phosphorsäure: MOLLIARD, Compt. rend. Soc. Biol., *83*, 479 (1920). — Saxicole Pilze: BACHMANN, Zentr. Bakt., II, *50*, 45 (1920). — Knochenflechten: BACHMANN, Zentr. Bakt., II, *50*, 368 (1920).

p. 330. Phosphorsäurebestimmung im Hefemacerationssaft: NEUBERG u. E. FÄRBER, Biochem. Ztsch., *78*, 250 (1917).

p. 352. Algen. — Intracelluläre Acidität bei Valonia: CROZIER, Journ. gener. Physiol., *1*, 581 (1919). — Physiologische Salzlösung: STRAUB, Münch. med. Woch.sch., *67*, 249 (1920). — Paramaecium in definierter Nährlösung: PETERS, Journ. of Physiol., *53*, CVIII (1920). — Phosphorsäuredüngung in Teichen: H. FISCHER, Naturw. Ztsch. Forst- u. Landw. 1917, p. 128.

p. 372. Mineralstoffe der Samen. — Verteilung der Phosphorsäure: ROGOZINSKI, Bull. Ac. Sci. Cracovie, B, Jahrg. 1915, p. 87 (1917).

p. 397. Kaligehalt der Bananenstengel: BILLINGS u. CHRISTIE, Journ. Ind. Eng. Chem., *9*, 153 (1917).

p. 400. Holzaschenanalysen: Anon., Bull. Imp. Inst. London, *17*, 281 (1919).

p. 420. Laubblätter. — Succulenten: BRANHOFER u. ZELLNER, Ztsch. physiol. Chem., *109*, 14 (1920). — Pflanzengallen: Dieselben, Ebenda, p. 166.

p. 470. Mineralstoffaufnahme durch die Wurzeln. — Verlauf der Nährstoffaufnahme und Stofferzeugung bei Hordeum: PFEIFFER u. RIPPEL, Fühlings landw. Ztg., *49*, 245 (1920). — Kalium: KRISCHE, Kali, *13*, 363 (1919). AIYANGAR, Dissert. Göttingen 1917. STOKLASA, Biochem. Ztsch., *108*, 109 (1920); Ebenda, p. 140; Ebenda, p. 173. HAGER, Journ. f. Landwirtsch., *68*, 73 (1920). LEMMERMANN, Arb. dtsch. Landw. Ges., *269*, 44 (1919). — Ionengleichgewichte: HÖBER, Dtsch. med. Woch.sch., 1920, Nr. 16. Toleranz gegen Süßwasser bei marinen Organismen: OSTERHOUT, Bot. Gaz., *63*. 146 (1917). Resistenz gegen Wasserverlust: OSTERHOUT, Amer. Journ. of Bot., *5*, 507 (1918). Calciumwirkung und Kalkdüngung: MAQUENNE u. DEMOUSSY, Compt. rend., *170*, 420 (1920). EHRENBERG, Landw. Vers.stat., *95*, 145 (1920); Landw. Jahrb., *54*, 1 (1919). HÖBER, Pflüg. Arch., *182*, 104 (1920). ODÉN, Internat. Mitteil. Bodenkult., *9*, 375 (1920). LEMMERMANN, Arb. dtsch. Landw. Ges., *269*, 152 (1919). — Zink: GIAJA, Compt. rend., *170*, 906 (1920). — Kupfer: FLEURENT u. LÉVI, Bull. soc. chim. (4), *27*, 440 u. 441 (1920). — Chrom und Mangan: PFEIFFER, Fühlings landw. Ztg. 1918, p. 313. Mangan: WEIS, Kon. Vet. og Landbohöjskole Aarskr. Kopenhagen 1919, p. 239. — Phosphordüngung: LEMMERMANN, Arb. dtsch. Landw. Ges., *269*, 120, (1919). — Kieselsäure: SCHUHBAUER, Biochem. Ztsch., *108*, 304 (1920). BREEST, Ebenda, p. 309. — Arsen: LILLIG, Pharm.-Ztg., *65*, 500 (1920). Selen nicht gefunden: FRITSCH, Ztsch. physiol. Chem., *109*, 186 (1920). — Ätzung von Marmor durch Wurzeln: FRED u. HAAS, Journ. gener. Physiol., *1*, 631 (1919). — Wachstum höherer Pflanzen in mikrobenfreiem Boden: FRED, Journ. gener. Physiol., *1*, 623 (1919). — Bodenacidität BJERRUM u. GJALDBAEK, Kong. Vet. og Landbohöjskole Aarskr. Kopenhagen 1919. p. 48. MITSCHERLICH, Landw. Jahrb., *54*, 477 (1920). DENSCH, Mitteil. Ver. Förd, Moorkult., *37*, 49 (1919). ODÉN, Internat. Mitteil. Bodenk., *9*, 361 (1920). KNIGHT,

Journ. Ind. Eng. Chem., *12*, 340 (1920). OSUGI, Ber. Ohara-Inst., *1*, 27 (1916). WHERRY, Journ. Wash. Ac. Sci., *9*, 305 (1919). FUCHS, Chem.-Ztg., *44*, 551 (1920).

p. 515. Bildung von Thiosulfat und Sulfat aus Taurin und äthylsulfosaurem Natron durch Fäulnisbacterien: NEUBERG u. OLGA RUBIN, Biochem. Ztsch., *67*, 82 (1914).

p. 531. Methodische Hinweise: Kalium: BAXTER, Journ. Amer. Chem. Soc., *42*, 735 (1920). — Magnesium: EISENLOHR, Ber. chem. Ges., *53*, 1476 (1920). — Erdalkalien: DENIGÈS, Compt. rend., *170*, 996 (1920). — Zink: GRAMONT, Compt. rend., *170*, 1037 (1920). — Eisen: WILLSTÄTTER, Ber. chem. Ges., *53*, 1152 (1920). MATHIEU, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *37*, 205 (1919). — Kupfer: WÖBER, Österr. Chem.-Ztg., 1918, Nr. 11. — Phosphorsäure: DÉBOURDEAUX, Bull. Sci. Pharm., *27*, 70 (1920). — Sulfat: KRIEBLE u. MANGUM, Journ. Amer. Chem. Soc., *41*, 1317 (1919). WINKLER, Ztsch. angew. Chem., *33*, 59 (1920). — Arsen: SCHERINGA, Pharm. Weekbl., *57*, 420 (1920). — Brom: HARTWICH, Biochem. Ztsch., *107*, 202 (1920).

p. 532. Eine einfache Methode der nassen Verbrennung zum qualitativen Metalloidnachweis und der quantitativen Bestimmung von P, S und Halogenen besteht in der Anwendung von 15% Hydroperoxyd Merck mit Ferrinitrat nach MANDEL u. NEUBERG, Biochem. Ztsch., *71*, 196 (1915).

p. 534. Das Verfahren zur Kalkbestimmung nach ARON gibt bei Gegenwart von Eisen oder Phosphorsäure leichte falsche Werte: R. v. d. HEIDE, Biochem. Ztsch., *65*, 363 (1914).

Zu Band III:

p. 3. Atmung nach dem Tode: HAAS, Proc. Acad. Sci., *3*, 688 (1917); Bot. Gaz. *67*, 347 (1919).

p. 32. Atmungsversuche bei sehr hohem Druck: GÄRTNER, Pflüg. Arch., *180*, 90 (1920). Einfluß von Anästheticis: HAAS, Bot. Gaz., *67*, 377 (1919). OSTERHOUT, Journ. gener. Physiol., *1*, 171 (1918). GUSTAFSON, Ebenda, p. 181. BROOKS MOLDENHAUER, Ebenda, p. 193. THOMAS, Ebenda, p. 203. IRVIN, Ebenda, p. 209. — Einfluß antagonistischer Salzwirkungen: IRVIN, Journ. gener. Physiol., *1*, 399 (1918). IRVIN u. OSTERHOUT, Ebenda, *2*, 1 (1919). BROOKS MOLDENHAUER, Ebenda, p. 5. GUSTAFSON, Ebenda, p. 17. — Niveaubildung bei aerophilen Bacterien: EISENBERG, Zentr. Bakt., I, *82*, 209 (1918). — Der Kern als Zentrum der Oxydation: OSTERHOUT, Proc. Acad. Sci., *2*, 237 (1916). Intracelluläre Oxydation bei Paramaecien: LUND, Amer. Journ. of Physiol., *45*, 351 (1918). — Oxydation von Stoffen der Dibenzylreihe im Tierorganismus: SIEBURG, Ztsch. physiol. Chem., *108*, 195 (1919). Von Glykolsäure und Oxalsäure: SIEBURG, Ebenda, p. 207 (1919).

p. 48. Wärmeproduktion. — Thermophile Actinomyceten: VELICH, Zentr. Bakt., *51*, 367.

p. 53. Biolumineszenz: HARVEY, Journ. gener. Physiol., *1*, 133 u. 269 (1918); Ebenda, *2*, 133 u. 137 (1919). Chemilumineszenz: RANG u. WURMSER, Ind. chim., *7*, 109 (1920).

p. 59. Schwefelbacterien: BERSA, Wien. Akad., Sitzung vom 22. April 1920. — Eisenbacterien: GICKLHORN, Ebenda, Sitzung vom 22. April 1920. DEBATIN, Naturw. Umschau d. Chem.-Ztg. 1917, p. 38.

p. 66. Oxalsäure. — Im Rhabarber: ANGERHAUSEN, Ztsch. Unt. Nahr., *39*, 81 u. 122 (1920). — Nachweis neben Weinsäure und Milchsäure: BRAUER, Chem.-Ztg., *44*, 494 (1920). Lichtempfindlichkeit der Lösung: BAU, Woch.sch. f. Brau., *37*, 201 (1920). — Citronensäure: KREMERS u. HALL, Journ. Biol. Chem., *41*, 15 (1920). — Gaskettenbestimmungen an Preßsäften aus Früchten: HAAS, Bot. Gaz., *63*, 232 (1917). — Intracelluläre Acidität bei Valonia: CROZIER, Journ. gener. Physiol., *1*, 581 (1919). — Säurenachweis bei Bacterienkulturen: MORISHIMA, Journ. Infect. Diseas., *26*, 43 (1920). Stoffwechselregulierung bei Bacterien, Säurebildung: VERZAR u. BÖGEL, Biochem. Ztsch., *108*, 207 (1920). Acidophile Bacterien: TORREY u. RAHE, Journ. Infect. Diseas., *17*, 437 (1915). — Grenzwasserstoffionenkonzentration: JONES, Journ. Infect. Diseas., *26*, 435 (1920). GRACE u. HIGHBERGER, Ebenda, p. 451.— Wirkung verschiedener Säuren auf Mucor: BETTINGER u. DELAVAL, Bull. Assoc. Chim. Sucr., *37*, 254 (1920).

p. 126. Oxydasen. — Allgemeine Verbreitung: REED, Bot. Gaz., *59*, 407 (1915). — Wirkungsweise pflanzlicher Oxydasen, Vergleich mit Platinsol: REED, Ebenda, *62*, 233 (1916). Messung des Oxydationspotentials: REED, Ebenda, *61*, 523

(1916). Mechanik der Oxydasewirkung: REED, Ebenda, *62*, 53 (1916). — Peroxydase und Lebensfähigkeit von Samen: MC HARCUE, Journ. Amer. Chem. Soc., *42*, 612 (1920). Leptomin von RACIBORSKI: SCHMIDT, Bau u. Funkt. d. Siebröhren, Jena 1917, p. 69. — Tyrosinase: BLOCH, Verh. Schweiz. naturf. Ges., 99. Jahresvers. Sept. 1917, Zürich 1919, p. 314. VERNE, Compt. rend. Soc. Biol., *83*, 760 (1920). — Gemischte Dismutation von Aldehyden: NORD, Biochem. Ztsch., *106*, 275 (1920). — Mechanismus der Giftwirkung aromatischer Nitroverbindungen: LIPSCHITZ, Ztsch. physiol. Chem., *109*, 189 (1920). — Wasserstoffübertragung im intermediären Stoffwechsel des Muskels: THUNBERG, Skand. Arch. Physiol., *40*, 1 (1920). — Oxydation von Paraffin durch Sauerstoff: FELBER, Ber. chem. Ges., *53*, 1567 (1920).

p. 156. Katalase: BURGE, Amer. Journ. of Physiol., *52*, 364 (1920); Ebenda, *45*, 57 (1917). REED, Bot. Gaz., *62*, 409 (1916); Ebenda, p. 393. NORDEFELDT, Biochem. Ztsch., *109*, 236 (1920).

p. 161. Anaerobenzüchtung: LÖWI, Zentr. Bakt., I, *82*, 493 (1919). HOLKER, Journ. of Pathol. and. Bact., *23*, 192 (1920). — Methanbildende anaerobe Pseudosarcina: MAZÉ, Compt. rend. Soc. Biol., *78*, 398 (1915).

p. 178, ist zu berichtigen, daß es nach FITZ, Ber. chem. Ges., *11*, 45 (1878) und *17*, 1188 (1884), sowohl Buttersäuregärer gibt, die Quercit, Dulcit und Erythrit verarbeiten, als solche, die es nicht imstande sind.

p. 183. Synthese von Sinapin: SPÄTH, Wien. Akad., Sitzung vom 14. Mai 1920.

p. 214. Phaseolunatin: LÜHRIG, Chem.-Ztg., *44*, 262 (1920). FINCKE, Ebenda, p. 318. KOENIG, Ebenda, p. 405. GORTER, Bull. Jard. Bot. Buitenzorg (3), *2*, H. 2,, p. 187, isolierte aus der Malpighiacee Hiptage Madablota Gaertn. ein neues Glucosid, Hiptagin, das der Formel $C_{10}H_{14}N_2O_9$ entspricht und bei der Spaltung Traubenzucker und einen Körper $C_4H_4N_2O_4$ liefert. Der letztere, das Hiptagenin, ist eine sehr unbeständige Substanz und spaltet mit sehr verdünntem Alkali CNH ab; mit Säuren liefert es Tartronsäure. Als Konstitution wird aufgestellt für Hiptagenin

$$CHOH{<}{}^{CO}_{CO}{>}N \cdot CO \cdot NH_2; \qquad \text{Hiptagin ist} \quad \begin{array}{l} C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C - CH \\ \qquad\qquad\quad \| \quad\;\; \| \\ HOHN \cdot CO \cdot C \quad N \\ \qquad\qquad\quad \diagdown \diagup \\ \qquad\qquad\qquad O \end{array}$$

Über Schleichera trijuga: NAGENDRA N. SEN-GUPTA, Journ. Soc. Chem. Ind., *39*, T. 88 (1920).

p. 220. Einwirkung von Chlorameisensäureäthylester auf Pyridin und Chinolin als Erkennungsreaktion: HOPKINS, Journ. Chem. Soc., *117*, 278 (1920). — Im Krötengift findet sich nach HANDOVSKY, Arch. exp. Pathol. u. Pharm., *86*, 138 (1920), ein Alkaloid im Bufotenin, welches als ein N-Methylpyrrolderivat aufgefaßt wird.

p. 279. Biochem. Erkennung von Atropin: TOGAWA, Biochem. Ztsch., *109*, 43 (1920). Darstellung der Tropasäure: BRAUN, Ber. chem. Ges., *53*, 1409 (1920). Der Nicotingehalt während der Entwicklung des Tabaks: PARIS, Staz. Sper. Agr. Ital., *53*, 81 (1920). — Cocain: REENS, Pharm. Weekbl., *57*, 341 (1920). — Pelletierin: TANRET, Compt. rend., *170*, 1118 (1920). — Papaverin: SCHNEIDER u. SCHROEDER, Ber. chem. Ges., *53*, 1459 (1920). ANNELER, Arch. Pharm., *258*, 130 (1920). — Morphin, Oxydation: KOLLO, Chem. Zentr. 1920, III, p. 387.

p. 355. Tryptophansynthese und Indolbildung bei Bacterien: LOGIE, Journ. of Pathol. and. Bact., *23*, 224 (1920).

Sachregister.

C.

D.

E.

F.

J, I.

K.

L.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.

Ant. Kämpfe, Buchdruckerei. Jena.







